

Ein neuartiges Verfahren zur Gewinnung von Silizium für Solarzellen im Mikrowellenofen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Jan-Philipp Mai

geboren in: Meppen

eingereicht am: 13.12.2018

mündliche Prüfung am: 18.06.2019

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler
Prof. Dr.-Ing. Jörg Schöbel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik zur Gewinnung von Siliziummetall und Solarsilizium	3
2.1	Industrielle Gewinnung von Siliziummetall im Lichtbogenofen	3
2.1.1	Siliziumgewinnung im elektrischen Lichtbogenofen.....	3
2.1.2	Thermodynamische Betrachtung der Siliziumgewinnung	5
2.1.3	Reaktionsmechanismus der Siliziumgewinnung	6
2.2	Gewinnung von Solarsilizium	9
2.2.1	Solarsiliziumspezifikationen.....	10
2.2.2	Verfahren zur Gewinnung von Solarsilizium	12
2.3	Die Direktreduktion als energieeffiziente Alternative zur Gewinnung von Solarsilizium	14
2.3.1	Besonderheiten der Direktreduktion im Lichtbogenofen.....	15
2.3.2	Projekte zur Direktreduktion von Solarsilizium im Lichtbogenofen	17
2.4	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	19
2.4.1	Ziele der Arbeit	19
2.4.2	Aufbau der Arbeit und Lösungsweg.....	20
3	Nutzung von Mikrowellen zur Siliziumgewinnung.....	21
3.1	Grundlagen zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen	21
3.2	Aufbau des Mikrowellenofens zur Siliziumgewinnung	30
3.3	Werkstoffe für den Einsatz im Mikrowellenofen	36
3.4	Experimenteller Aufbau	46
4	Untersuchung der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.....	48
4.1	Untersuchung der thermodynamischen Reaktionsbedingungen	48
4.1.1	Rückschlüsse auf die Wärmeverteilung	48
4.1.2	Rückschlüsse auf die Reaktionstemperatur	54
4.1.3	Ablauf der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen	58
4.1.4	Unterschiede in der Siliziumbildungsreaktion	67
4.2	Siliziumreinheit	69
4.2.1	Steigerung der Reinheit von Siliziummetall	70
4.2.2	Ansätze der Direktreduktion im Mikrowellenofen	74
5	Industrieller Lösungsansatz	79
5.1	Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen	79
5.2	Industrieller Lösungsansatz	83
6	Diskussion	86
6.1	Thermodynamische Reaktionsbedingungen	86

6.2	Siliziumreinheit	88
6.3	Industrieller Lösungsansatz	93
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	97
8	Literatur	100
Anhang.....		I

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

a	[m]	Seitenlänge
A	[m ²]	Fläche
\vec{D}	$\left[\frac{A \cdot s}{m^2}\right]$	Vektor der elektrischen Verschiebungsfeldstärke
E	$\left[\frac{V}{m}\right]$	Elektrische Feldstärke
\vec{E}	$\left[\frac{V}{m}\right]$	Vektor des elektrischen Feldes
F	[-]	Freiheitsgrad
f	$\left[\frac{1}{s} = Hz\right]$	Frequenz
K	[-]	Komponenten
m	[kg]	Masse
M	$\left[\frac{kg}{mol}\right]$	Molare Masse
n	[-]	Brechungsindex
n	[mol]	Stoffmenge
p	[bar]	(Partial-)Druck
P	[-]	Phase
\vec{P}	$\left[\frac{A \cdot s}{m^2}\right]$	Polarisationsvektor
P	[W]	Leistung
\dot{q}	$\left[\frac{W}{m^2}\right]$	Wärmestromdichte
\dot{Q}	[W]	Wärmestrom
R10	[ml SiO]	SiO-Reaktivität nach dem SINTEF-SiO-Reaktivitätstest
s	[-]	Anteil des SiO-Partialdrucks am Gesamtdruck
s	[m]	Eindringtiefe
s	[-]	Streuparameter
S	$\left[\frac{V}{K}\right]$	Seebeck-Koeffizient
S	$\left[\frac{m^2}{kg}\right]$	Spezifische Oberfläche
t	[s]	Zeit

T	[K], [°C]	Temperatur
U	[V]	Spannung
x	[m]	Länge, Weg, Strecke
z	[Ω]	Impedanz

Griechische Formelzeichen

α	[-]	Dämpfungsmaß
$\tan \delta$	[-]	Tangens des Verlustwinkel
ε	$\left[\frac{A \cdot s}{V \cdot m} \right]$	Permittivität
ε	[-]	Porosität
ε	[-]	Emissionskoeffizient
ε_r	[-]	Relative Permittivität
η	[-]	Wirkungsgrad
η	[Pa · s]	Dynamische Viskosität
λ	[m]	Wellenlänge
λ	$\left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$	Wärmeleitfähigkeit
μ	$\left[\frac{V \cdot s}{A \cdot m} \right]$	Permeabilität
μ_r	[-]	Relative Permeabilität
τ	[-]	Relaxationszeit
χ	[-]	Suszeptibilität

Indizes

'	Realteil
''	Imaginärteil
∞	Unendlich
0	Ausgangszustand
1, 2	Referenzzustände
A, B	Referenzzustände
a	Anpassung (engl. Adjustment)
c	Cut-Off
c	Kopplung (engl. Coupling)
eff	Effektiv

el	Elektronen
F	Fluid
g	Generator (engl. Generator)
io	Ionen
L	Last
M	Medium
or	Orientierung
P	Partikel
P	Spitze (engl. Peak)
r	Relativ
R	Reaktion
ra	Raumladung
T	Transformation (engl. Transformation)
V	Verluste

Chemische Formel

Al	Aluminium
AlN	Aluminiumnitrid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
As	Arsen
B	Bor
BN	Bornitrid
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
K	Kalium
P	Phosphor
Mo	Molybdän
Na	Natrium
No	Nobelium
Sb	Antimon
Si	Silizium
SiC	Siliziumcarbid
SiO	Siliziummonoxid
SiO ₂	Siliziumdioxid
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
SiH ₄	Siliziumwasserstoff, Monosilan
SiHCl ₃	Trichlorsilan (TCS)
Ti	Titan
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
Zn	Zink
ZrO ₂	Zirkonoxid

Abkürzungen

BPM	engl. Boiling-Point-Model
CAPEX	Investitionskosten (engl. Capital Expenditures)
\$	US-Dollar
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) (engl. Electron Probe Micro Analysis, EPMA)
ESS™	Elkem Solar Silicon
FBR	Wirbelbettreaktor (engl. Fluidized Bed Reactor)
HTW	Hochtemperaturwolle
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)
IEC	Internationale Elektrotechnische Kommission (engl. International Electrotechnical Commission)
ISM	Industrie, Wissenschaft und Medizin (engl. Industry, Science, Medicine)
MW	Mikrowelle
N	Anzahl der Neunen zur Reinheitsangabe von Silizium (z.B. 99,99% = 4N)
OPEX	Betriebskosten (engl. Operational Expenditures)
ppba	Billionstel Atomanteil (engl. Parts Per Billion Atoms)
ppma	Millionstel Atomanteil (engl. Parts Per Million Atoms)
ppmw	Millionstel Gewichtsanteil (engl. Parts Per Million Weight)
RHA	Reishülsenasche (engl. Rice Hull Ash, RHA)
SEMI	Branchenverband der Halbleiterindustrie (ehemals engl. Semiconductor Equipment and Materials International)
TE	Transveral-elektrisch
UMG-Si	Metallurgisch raffiniertes Silizium (engl. Upgraded Metallurgical-Grade Silicon)

Physikalische Konstanten

c_0	$299\,792\,458 \left[\frac{m}{s} \right]$	Lichtgeschwindigkeit
ε_0	$8,8542 \cdot 10^{-12} \left[\frac{A \cdot s}{V \cdot m} \right]$	Permittivität des Vakuums
π	$\approx 3,14$	Kreiszahl
σ	$5,67 \cdot 10^{-8} \left[\frac{W}{m^2 \cdot K^4} \right]$	Stefan-Boltzmann-Konstante

Vorwort und Danksagung

Silizium ist der Rohstoff des solaren Zeitalters. Mehr als 80% der weltweit produzierten Solarzellen bestehen aus Silizium. Dabei gilt die Verfügbarkeit von Silizium als nahezu unbegrenzt. Immerhin besteht die Erdkruste zu 60% aus Siliziumdioxid (SiO_2) oder umgangssprachlich aus Sand. Dies macht Silizium nach Sauerstoff zum zweithäufigsten Element auf der Erde.

Dennoch ist die Gewinnung von Silizium energetisch und technisch aufwändig. Zugleich beruht die großtechnische Produktion von Silizium auf der Reduktion des Oxids durch Kohle. Streng genommen ist also auch die Solarindustrie bisher von fossilen Ressourcen abhängig, auch wenn die Stromerzeugung aus Solarzellen letztlich CO_2 -neutral ist.

Wird Silizium als Rohstoff betrachtet, dann bewegt man sich zwischen zwei Extremen. Auf der einen Seite steht die großtechnische Gewinnung von Silizium aus Quarz und Kohle in einem fast einhundert Jahre alten Prozess, während auf der anderen Seite ein hochreines Silizium als Grundmaterial für die Fertigung von Solarzellen gefordert wird.

Die Faszination für Silizium und Solarenergie begleitet mich seit meiner Schulzeit. Aus der ersten Jugend forscht Experimenten in der heimischen Garage entstanden im Rahmen meines Studiums wissenschaftliche Arbeiten zum Thema der nachhaltigen Siliziumgewinnung. Hieraus ging schließlich die JPM Silicon GmbH hervor. Das von mir gegründete Unternehmen hatte den Zweck neuartige Verfahren zur Gewinnung, Verarbeitung und dem Recycling von Silizium in die Industrie einzuführen und so die Solarenergie noch grüner zu machen. Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung der unzähligen Mitarbeiter und studentischen Hilfskräfte nicht möglich gewesen. Stellvertretend möchte ich mich daher bei Heiko Ziebold, Stefan Pielsticker, Raul Chuman, Neda Rezaei, Holger Bolze und Sebastian Lübeck bedanken.

Mein Dank gilt auch den engen Industrie- und Forschungspartnern, die mich auf diesem Weg begleitet haben, allen voran die Fricke & Mallah Microwave Technology GmbH mit Marcel Mallah und die RO-VAK GmbH mit Udo Reichmann. Besonders bedanken möchte ich mich bei PD Dr.-Ing. Gabriele Raabe vom Institut für Thermodynamik für die langjährige fachliche Unterstützung und bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler sowie Dr.-Ing. Nicholas Lemke und Dr. Wilhelm Tegethoff. Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) und hier stellvertretend Dr. Roland Digel danke ich für die Förderung des Vorhabens. Mein Dank gilt ferner Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade für den Vorsitz meiner Promotionskommission und Prof. Dr.-Ing. Jörg Schöbel als Zweitgutachter.

Ohne die Unterstützung meiner Familie, meiner Eltern und insbesondere meiner Freundin Inka wäre dabei vieles nicht möglich gewesen. Für die unendliche Geduld bin ich euch von Herzen dankbar.

1 Einleitung

Um Sonnenenergie direkt in Strom zu wandeln werden Solarzellen aus Silizium genutzt. Dazu werden zunächst Quarz und Kohle im Lichtbogenofen zu Siliziummetall umgesetzt. Dieses wird anschließend über chemische oder metallurgische Prozesse zu Solarsilizium veredelt. Die Gewinnung von Siliziummetall und die anschließende Veredelung zu Solarsilizium ist mit einem Energieaufwand von 100 kWh/kg energieintensiv [1, 2]. Je nach Energiemix werden dabei nicht nur indirekt große Mengen CO₂ freigesetzt, sondern auch direkt durch die Reduktion von Quarz durch Kohle im Lichtbogenofen zu Siliziummetall [3]. Der nachfolgende Reinigungsprozess beruht dabei auf den bereits in den 1950er-Jahren entwickelten Technologien zur Gewinnung von Silizium für Halbleiterbauelemente wie Computerchips [1]. Dieser Prozess wurde bis heute schrittweise an die Belange der Solarindustrie angepasst, jedoch nicht grundsätzlich verändert. Trotz intensiver Bemühungen ist es bisher nicht gelungen anstelle des heutigen energie- und kapitalintensiven Prozesses alternative Verfahren am Markt zu etablieren [4].

Ein erfolgsversprechender Ansatz eines alternativen, energieeffizienten Verfahrens zur Gewinnung von Solarsilizium ist die carbothermische Direktreduktion. Anstelle eines aufwändigen Reinigungsprozesses werden in diesem Ansatz hochreine Rohstoffe, die in ihrer Qualität bereits dem gewünschten Solarsilizium entsprechen, z.B. im Lichtbogenofen direkt zu Solarsilizium umgesetzt. Aufgrund der langjährigen Erfahrung der Industrie bei der Gewinnung von Siliziummetall im Lichtbogenofen kommt diese Technologie fast ausnahmslos auch bei der Direktreduktion zum Einsatz. Da die Gewinnung von Siliziummetall im Lichtbogenofen lediglich einen Energieaufwand von 10,5 kWh/kg [5] erfordert, lässt sich der Energieaufwand für die Gewinnung von Solarsilizium durch die Direktreduktion in der Theorie um bis zu 90% senken. Dies entspricht einem Kostenvorteil von mehr als 30%. Üblicherweise werden für die Direktreduktion hochreine Quarze und Industrieruß zu Agglomeraten aufbereitet, die in einem mit besonders reinen Werkstoffen ausgekleideten Lichtbogenofen zu Silizium umgesetzt werden [6]. Dabei sind jedoch die Lager- und Produktionsstätten für geeignete Rohstoffe begrenzt, was zu stetig steigenden Rohstoffkosten führt [7]. Zugleich liegen die in dem so gewonnenen Silizium enthaltenen Verunreinigungen deutlich über den Anforderungen für Solarsilizium, was eine weitere Reinigung notwendig macht [7]. Trotz des energetischen Vorteils sind die bisher entwickelten Verfahren weiterhin zu teuer [4].

Mit dem in dieser Arbeit sowohl theoretisch als auch experimentell erforschten, neuartigen Lösungsansatz soll es möglich werden die zuvor beschriebenen Energie- und Kostenvorteile der carbothermischen Direktreduktion nutzbar zu machen. Hierzu werden anstelle des Lichtbogenofen erstmals Mikrowellen zur Siliziumgewinnung eingesetzt. Die Vorteile eines solchen Ansatzes lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Durch die direkte Umwandlung von Mikrowellenenergie in Wärme innerhalb des zu erwärmenden Materials können die Prozesszeit verkürzt und Wärmeverluste minimiert werden. Das Verfahren ist energieeffizient.
- Mikrowellen erlauben den Einsatz neuartiger Werkstoffkonzepte auf Basis hochreiner Werkstoffe. Dies verringert den Eintrag von Verunreinigungen. Das Silizium weist im Vergleich mit dem herkömmlich zur Gewinnung von Silizium eingesetzten Lichtbogenofen eine höhere Reinheit auf.
- Durch die direkte Erwärmung lässt sich der Prozess unmittelbar steuern und somit besser kontrollieren, was eine schnellere Prozessanpassung erlaubt. Damit kann das Verfahren mit einer großen Auswahl an unterschiedlichen Rohstoffen genutzt werden.

Auf Basis experimenteller Arbeiten sollen daher die folgenden, technisch-wissenschaftlichen Fragestellungen beantwortet werden:

1. Unter welchen thermodynamischen Bedingungen lässt sich Silizium im Mikrowellenofen gewinnen?
2. Welche Siliziumreinheit lässt sich mit den heute am Markt verfügbaren Rohstoffen im Mikrowellenofen darstellen?
3. Welchen Energie- und somit Kostenaufwand erfordert das Verfahren im industriellen Maßstab?

Ausgehend vom Stand der Wissenschaft und Technik in Kapitel 2 werden die der konventionellen Siliziumgewinnung zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen betrachtet, bevor eine Einführung in die Gewinnung von Solarsilizium folgt. Die Auseinandersetzung mit den Erfahrungen aus bisherigen Projekten zur Direktreduktion von Solarsilizium wird für die Erforschung des neuartigen Lösungsansatzes herangezogen. Nach einer theoretischen Auseinandersetzung mit dem neuartigen Lösungsansatz in Kapitel 3 wird dieser in Kapitel 4 experimentell erprobt. Hierfür werden in einem geeigneten Labor-mikrowellenofen zunächst Rohstoffe, wie sie heute in der Industrie zur Gewinnung von Siliziummetall eingesetzt werden, genutzt. Anschließend werden verschiedene hochreine Rohstoffe verwendet, was dem Konzept der Direktreduktion entspricht. Den genannten Vorteilen steht jedoch die begrenzte Skalierbarkeit von Mikrowellenverfahren gegenüber, sodass in Kapitel 5 Ansätze für eine industrielle Lösung entwickelt und grundlegend untersucht werden. Hierzu zählt auch der Einsatz nachwachsender Rohstoffe. Der Ergebnisse der Direktreduktion werden abschließend anhand der Anforderungen der Industrie an Solarsilizium in Kapitel 6 diskutiert und wie folgt quantifiziert:

- Das gewonnene Silizium weist eine Reinheit von mindestens 99,99% auf, sodass anschließend durch eine einfache metallurgische Raffination die gewünschte Reinheit von 99,9999% darstellbar ist [7].
- Bor und Phosphor sind zwei elektrisch aktive Verunreinigungen, die einen Einfluss auf den Wirkungsgrad der späteren Solarzelle haben. Das gewonnene Silizium sollte daher für Bor einen Gehalt $< 0,45$ ppmw und für Phosphor $< 1,0$ ppmw aufweisen [8].
- Die Produktionskosten eines großtechnischen Mikrowellenverfahrens müssen mit den aktuellen Technologien und Marktpreisen konkurrieren können, was heute Produktionskosten von weniger als 10 \$/kg erfordert [9].

Damit wird in dieser Arbeit nicht nur ein energieeffizientes Verfahren zur Gewinnung von Silizium für Solarzellen erforscht, sondern zugleich die Möglichkeit einer CO₂-neutralen Produktion von Silizium durch den Einsatz nachwachsender Rohstoffe geschaffen. Dadurch bietet sich die Chance die Gewinnung von Strom mittels Solarzellen zu einer ganzheitlich erneuerbaren Energieform zu machen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik zur Gewinnung von Siliziummetall und Solarsilizium

Die carbothermische Direktreduktion von Solarsilizium im Lichtbogenofen unterscheidet sich hinsichtlich der ablaufenden, chemischen Reaktionen nicht von der heutigen, großtechnischen Gewinnung von Siliziummetall im Lichtbogenofen. Daher werden zunächst die der industriellen Siliziumgewinnung zugrundeliegenden thermodynamischen und chemischen Reaktionsbedingungen betrachtet. Die konventionelle Gewinnung von Solarsilizium beruht auf einer Raffination des im Lichtbogenofens gewonnenen Siliziummetalls, so dass zunächst die heutigen, industriellen Verfahren hinsichtlich der Siliziumreinheit, Energiebilanz und Produktionskosten näher betrachtet und Solarsilizium spezifiziert. Hieran schließt die Beschreibung der Direktreduktion von Solarsilizium im Lichtbogenofen als alternatives Verfahren der Herstellung von Solarsilizium an. Aufbauend auf den in der Einleitung genannten technisch-wissenschaftlichen Fragestellungen werden anschließend die für die Direktreduktion im Mikrowellenofen relevanten, wissenschaftlichen Ziele der Arbeit definiert und der gewählte Lösungsweg erläutert.

2.1 Industrielle Gewinnung von Siliziummetall im Lichtbogenofen

Die industrielle Gewinnung von Silizium erfolgt durch die carbothermische Reduktion von Quarz (SiO_2) im elektrischen Lichtbogenofen bei Temperaturen von über 2.000°C . Das dabei gewonnene Silizium mit einer Reinheit von mindestens 98,5% wird als Siliziummetall bezeichnet. Weltweit werden rund 2,7 Mio. Tonnen Siliziummetall verbraucht [10]. Silizium dient als Legierungselement in Aluminium- und Ferrolegierungen, als Rohstoff für die Herstellung von Silikonen und chemischen Produkten oder als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Silizium für Solarzellen und Computerchips.

2.1.1 Siliziumgewinnung im elektrischen Lichtbogenofen

Die industrielle Gewinnung im Lichtbogenofen geht auf Edward Acheson zurück, der bereits 1891 Experimente zur Gewinnung von Siliziumcarbid im elektrischen Ofen durchführte [11]. Silizium wird heute im Schmelzreduktionsofen als Sonderform des elektrischen Lichtbogenofens gewonnen, wobei vereinfacht von der Gewinnung von Silizium im Lichtbogenofen gesprochen wird. Anstelle eines offenen Lichtbogens brennt dieser im Schmelzreduktionsofen innerhalb des Reaktionsgemisches, das auch als Möller bezeichnet wird. Die dort in Form von Wärme freiwerdende Energie dient den zumeist endotherm ablaufenden Reaktionen. Die Siliziumgewinnung folgt dabei jedoch nicht der einfachen Bruttoreaktionsgleichung



sondern ist das Resultat eines vielschichtigen Reaktionssystems. Dabei zählen Siliziummonoxid (SiO) und Siliziumcarbid (SiC) zu den wohl wichtigsten Zwischenprodukten der Siliziumgewinnung [12]. Erst die Rückgewinnung des freigesetzten Siliziummonoxids durch die Reaktion mit Kohlenstoff zu Siliziumcarbid ermöglicht die wirtschaftliche Gewinnung von Silizium [13].

In der Industrie wird dem Ofen ein Gemisch aus stückigem Quarz und Kohlenstoff in Form von Kohle, Koks, Holzkohle und Holzhackschnitzeln zugeführt. Während Quarzstücke rund 10-150 mm groß sind, wird Kohlenstoff mit einer Körnung zwischen 1-30 mm eingesetzt [13]. Hackschnitzel dienen zur Auflockerung des Gemisches, um die für die Gasphasenreaktion notwendige Permeabilität des Gemisches zu gewährleisten. Dabei weicht die Beschickung von der idealen Stöchiometrie nach Gl. 2.1 ab, sodass mit einem leichten Quarzüberschuss gearbeitet wird. Dadurch kann der Aufbau von Siliziumcarbid am Boden des Ofens verhindert werden, was zu einem reineren Produkt und besseren Bedingungen am Abstich führt. Demgegenüber stehen leichte Einbußen der Ausbeute aufgrund einer stärkeren Produktion von Siliziummonoxid. Der Energieverbrauch liegt bei rund 10,5 kWh/kg [5]. Den schematischen Aufbau eines industriellen Lichtbogenofens zur Siliziumgewinnung zeigt Abbildung 1.

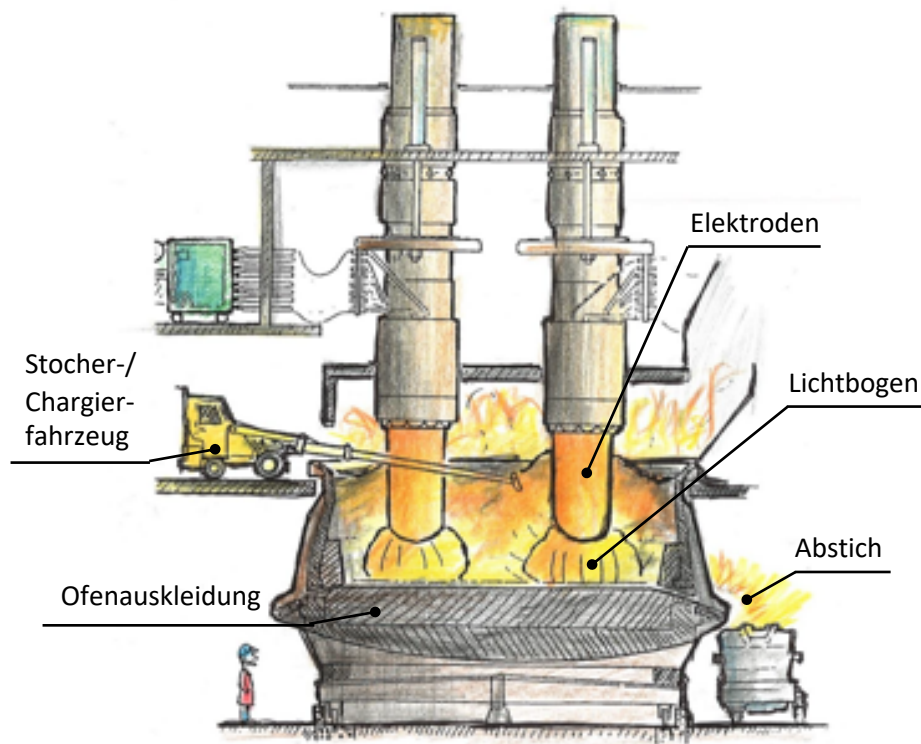


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Lichtbogenofens zur Gewinnung von Silizium [14].

Je nach Größe des Ofens rotiert das Ofengefäß innerhalb eines Monats, was zu einer Auflockerung des Möllers beiträgt und den Verschleiß der Auskleidung des Ofens am Boden minimiert. Dabei brennt der Lichtbogen zwischen der Elektroden spitze und dem mit Kohlenstoff- und Carbid-Werkstoffen ausgekleidetem Ofenboden. Die äußere Isolation ist dabei aus Feuerfeststeinen gemauert und von einer Stahlhülle eingefasst [5].

Während dem Ofen am Abstich das flüssige Siliziummetall entnommen wird, entstehen je Tonne Siliziummetall rund 200-400 kg Silikastaub, auch Microsilica genannt. Dabei handelt es sich um feinste Siliziumdioxidpartikel, die aus der Reaktion von Sauerstoff mit gasförmigem Siliziummonoxid im Abgas des Ofens entstehen. Das Microsilica wird über Filter abgeschieden und als Nebenprodukt in die Baustoffindustrie verkauft. Das abgestochene Silizium kann durch Raffination veredelt werden. Die Mindestreinheit von Siliziummetall liegt bei 98,5% [12].

Der Verunreinigungsgehalt des Siliziums hängt maßgeblich von den Verunreinigungen der Ausgangsstoffe ab. Allerdings führen die Elektroden einlassungen zu einer Kontamination mit Eisen und das Abstechen des schmelzflüssigen Siliziums zu einer Verunreinigung mit Kohlenstoff. Ein Großteil der Verunreinigungen kann über Schlacken oder durch Einblasen von Sauerstoff oder Luft entfernt werden. Im anschließenden Abguss des Siliziums in Kokillen oder auf wassergekühlte Kupferplatten erstarrt das Silizium. Das erstarrte Silizium wird für den Verkauf auf Stücke mit einer Größe von 10-100 mm gebrochen.

Siliziummetall ist Rohstoff für eine Vielzahl von Produkten des täglichen Lebens [13]:

- Als Legierungselement in Ferrolegierungen und Aluminium, z.B. für den Einsatz in Gussteilen oder Leichtbauwerkstoffen in der Automobilindustrie.
- Als Grundstoff für die Herstellung von Silanen und Silikone zum Einsatz in Beschichtungen, Harzen, Lacken usw.

- Als Ausgangsstoff für die Herstellung von hochreinem Silizium für den Bau von Solarzellen oder Computerchips.

Bis heute ist der effiziente Betrieb der Öfen abhängig von der Erfahrung der Bediener, was an dem komplexen Reaktionssystem der Siliziumgewinnung liegt [13].

2.1.2 Thermodynamische Betrachtung der Siliziumgewinnung

Die reine Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts zur Beschreibung der Siliziumgewinnung ist aufgrund der komplexen Reaktionskinetik nicht ausreichend [15]. Dennoch erlaubt die thermodynamische Betrachtung eine Vielzahl von Rückschlüssen auf die grundlegenden Mechanismen. Durch die thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtung lassen sich die notwendigen Reaktionstemperaturen genauer eingrenzen. Mithilfe der Gibbsschen Phasenregel

$$F = K - P + 2 \quad \text{Gl. 2.2}$$

lässt sich die Zahl der Freiheitsgrade F aus der Anzahl der Komponenten K und der Anzahl der Phasen P berechnen. Ein beliebiges System lässt sich somit durch die thermodynamischen Zustandsgrößen wie Druck p , Temperatur T oder Konzentration c beschreiben. Im System aus Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff gilt $K = 3$. Zugleich existieren neben einer Gasphase noch die vier kondensierten Phasen SiC, SiO₂, C und Si ($P = 5$). Damit würde sich Silizium erst oberhalb des invarianten Punktes bei ca. 2.700°C und einem Druck von ca. 2.000 bar bilden [13]. Solche Reaktionsbedingungen sind im Lichtbogenofen nicht zu realisieren. Da Kohlenstoff und Silizium jedoch im betrachteten Temperaturbereich nicht koexistieren können, werden aus einem System mit vier Phasen zwei Systeme mit je drei Phasen. Die beiden Teil-Systeme SiO₂-C-SiC und SiO₂-SiC-Si lassen sich vollständig durch die Temperatur als freie Variable beschreiben. Dabei gilt für die vier kondensierten Phasen, dass sich hieraus sechs Kombinationen ableiten lassen, die das System wiederum beschreiben:



Für ein System aus zwei kondensierten Phasen und einer Gasphase gelten zwei Freiheitsgrade. Unter isobaren Bedingungen mit $p = 1$ bar lässt sich das System einzig durch die Temperatur vollständig beschreiben. Wird der SiO-Partialdruck p_{SiO} der einzelnen Reaktion als Funktion der Temperatur aufgetragen, so ergibt sich die in Abbildung 2 gezeigte Darstellung, deren grundlegende Berechnung dem Anhang A zu entnehmen ist.

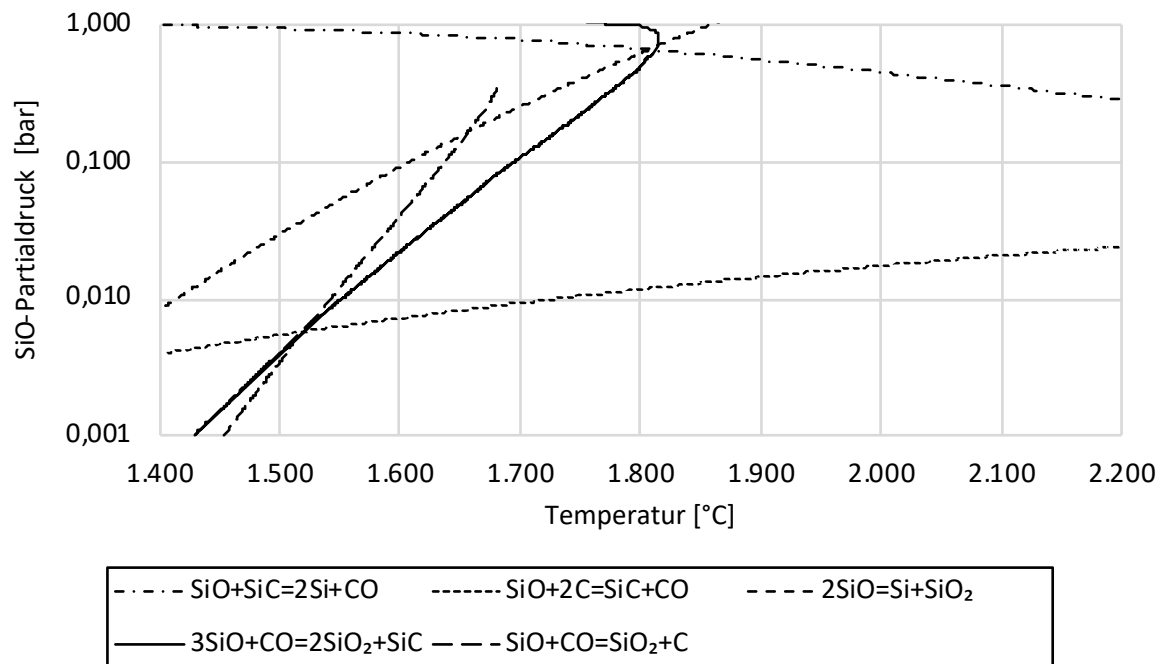
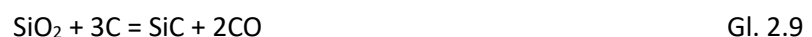


Abbildung 2: Verlauf des SiO-Partialdrucks über der Temperatur für das System Si-O-C über den kondensierten Phasen $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{SiO}_2\text{-SiC}$, $\text{SiO}_2\text{-Si}$, C-SiC und SiC-Si [13].

Das System Si-O-C wird durch zwei invariante Punkte charakterisiert. Dies ist die Bildung von Siliziumcarbid im System $\text{SiO}_2\text{-C-SiC}$ bei 1.512°C als Kombination der Gl. 2.3 und Gl. 2.6



sowie die Bildung von Silizium im System $\text{SiO}_2\text{-SiC-Si}$ bei 1.811°C als Kombination der Gl. 2.4 und Gl. 2.7

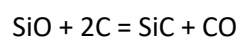
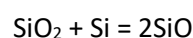


Thermodynamisch ist für die Gewinnung von Silizium somit eine Temperatur von mindestens 1.811°C erforderlich. Unter isothermen Bedingungen liegt die Siliziumausbeute lediglich bei 20%. Durch die Rückgewinnung des aufsteigenden Siliziummonoxids mit Kohlenstoff kann diese zwar auf 33% gesteigert werden, dies weicht jedoch deutlich von den heute in der Industrie erzielbaren Ausbeuten von über 90% ab. Eine Erklärung liefert hier eine genauere Betrachtung des Reaktionsmechanismus und der Ablauf der Reaktionen fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht [13].

2.1.3 Reaktionsmechanismus der Siliziumgewinnung

Für die weitere Betrachtung ist es zweckmäßig den Ofen in zwei Zonen einzuteilen. Dies ist die äußere Zone mit Temperaturen unterhalb von rund 1.550°C an der Oberfläche des Ofens [14] und die innere Zone mit Temperaturen von mindestens 1.811°C. Im Mittel werden hier Temperaturen von knapp 2.000°C angenommen, wobei an der Elektrodenspitze bis zu 3.000°C erreicht werden [7]. Den einzelnen Zonen können dabei einige charakteristische Funktionen und Reaktionen zugeordnet werden.

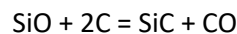
In der äußeren Zone kommt es zur Rückgewinnung von Silizium durch die Reaktion gasförmigen Siliziummonoxids der beiden bereits bekannten Reaktionen nach Gl. 2.5 und Gl. 2.6:



Die Rückreaktion nach Gl. 2.5 wird dabei auch als Kondensationsreaktion bezeichnet, was jedoch nicht gleichbedeutend ist mit einer Kondensationsreaktion im Sinne eines Phasenwechsels. Dabei ist bis

heute unklar, inwieweit die Kondensationsreaktion als primäre Siliziumbildungsreaktion betrachtet werden muss [16]. Die weitere Rückgewinnung von Siliziummonoxid erfolgt über die Reaktion mit Kohlenstoff. Dabei sind die Eigenschaften des Kohlenstoffs mit entscheidend für die erzielbare Siliziumausbeute, sodass Testverfahren für die sogenannte SiO-Reaktivität entwickelt wurden [13].

Die SiO-Reaktivität ist ein Maß für die Reaktionsfähigkeit eines Kohlenstoffs mit Siliziummonoxid. In dem von der norwegischen Forschungseinrichtung SINTEF entwickelten Testverfahren [17, 18] wird Siliziummonoxid erzeugt und durch eine definierte Kohleprobe geleitet. Das nicht aufgenommene Siliziummonoxid ist letztlich ein Wert für die Reaktivität des Kohlenstoffs. Dabei wird die Reaktivität über den sogenannten R10-Wert [ml SiO] gemessen und entspricht einer definierten Menge Siliziummonoxid, die die Probe während des Versuchs ungehindert passieren kann. Dabei wird jedoch nicht die Menge an Siliziummonoxid gemessen, sondern Kohlenmonoxid im Abgasstrom detektiert. Dieses entsteht neben Siliziumcarbid aus der Reaktion des Kohlenstoffs mit Siliziummonoxid nach Gl. 2.6:



Durch die direkte Reaktion der Probenoberfläche steigt die Konzentration zunächst bis auf 18% an, bevor sie im Laufe der Reaktion weiter absinkt. Der R10-Wert entspricht der Menge an Siliziummonoxid, die in der Zeitspanne zwischen dem Absinken der Kohlenmonoxid-Konzentration von 18% bis auf 10% die Probe passieren kann. Das Siliziummonoxid wird dabei nicht gemessen. Je niedriger der R10-Wert, desto geringer die Menge an Siliziummonoxid, das nicht reagiert ist. Die Reaktivität des Kohlenstoffs ist damit höher. Allgemein kann die in Abbildung 3 dargestellte Abbildung zur Einordnung der Reaktivität der Kohlenstoffe genutzt werden. Die Abbildung enthält dabei die heute überwiegend für die Gewinnung von Siliziummetall im Lichtbogenofen genutzten Kohlenstoffe.

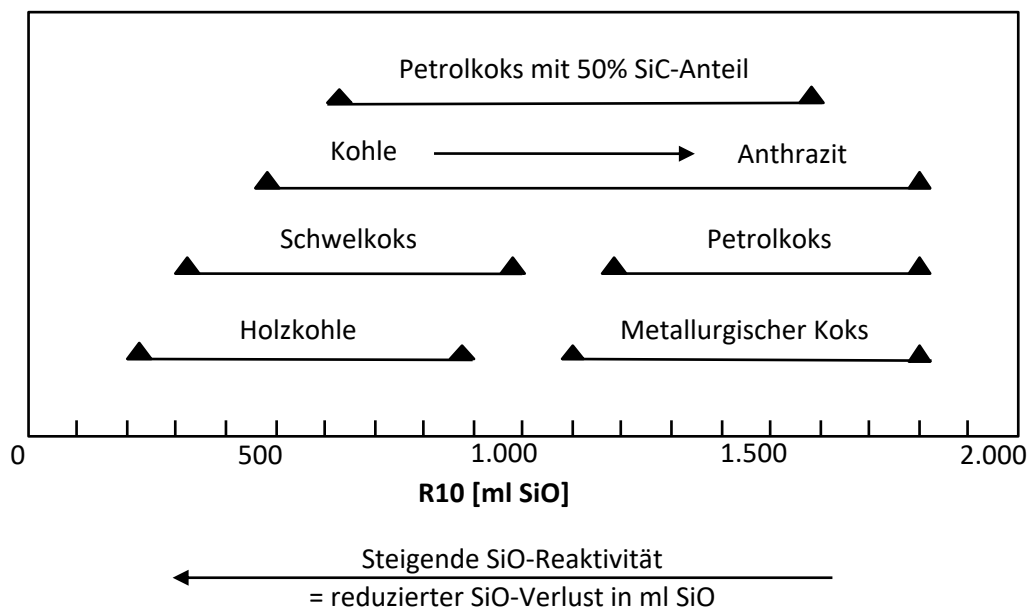


Abbildung 3: SiO-Reaktivität unterschiedlicher Kohlenstoffe als Ergebnis des SINTEF-SiO-Reaktivitätstests [19].

Über eine Phasenanalyse wird letztlich der Gehalt an freiem Kohlenstoff sowie Siliziumcarbid gemessen. Ein möglichst vollständiger Umsatz der Kohleprobe spricht für eine gute Eignung für den Einsatz im Lichtbogenofen. Jedoch kommt es immer wieder zu Abweichungen zwischen den Testergebnissen und dem späteren industriellen Einsatz.

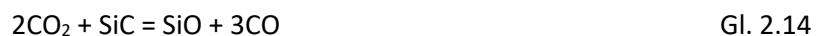
In der inneren Zone wird neben Siliziummonoxid das gewünschte Silizium gebildet. Siliziummonoxid entsteht dabei über die bereits bekannte Gl. 2.5 aus der Reaktion zwischen Silizium und Quarz oder aus der Reaktion zwischen Siliziumcarbid und Quarz:



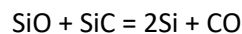
Dabei sind die hier angegebenen Reaktionen jedoch keine reinen Festkörperreaktionen, sondern lediglich die Bruttogleichung der ablaufenden Festkörper-Gasphasen-Reaktionen. Hier ist die Beschreibung mittels CO-CO₂ sinnvoll und experimentell plausibel, welche auf dem Boudouard-Gleichgewicht beruht [13]:



Somit lässt sich Gl. 2.4 als das Ergebnis der folgenden beiden Reaktionen schreiben:



Die eigentliche Siliziumbildungsreaktion verläuft jetzt gemäß Gl. 2.7 aus der Reaktion zwischen Siliziummonoxid und Siliziumcarbid:



Damit sind Siliziummonoxid und Siliziumcarbid zwei für die Siliziumgewinnung unverzichtbare Zwischenprodukte.

Auch wenn die Reaktion zwischen Siliziumcarbid und Siliziummonoxid als primäre Siliziumbildungsreaktion betrachtet wird, konnte in den vergangenen Jahren ein signifikanter Beitrag der Kondensationsreaktion nach Gl. 2.5 zur Siliziumausbeute nachgewiesen werden [16]. Dabei konnte zudem beobachtet werden, dass das gebildete Kondensat bei erneuter Erwärmung nicht wieder zu Siliziummonoxid reagiert, sondern dass sich Silizium aus dem Siliziumdioxidgerüst separiert [16]. Auch weitere experimentelle Arbeiten zeigen, dass eine Betrachtung der Kondensationsreaktion als einzige Siliziumbildungsreaktion rein thermodynamisch möglich ist [20].

Im industriellen Prozess muss das gesamte freiwerdende Siliziummonoxid durch Kohlenstoff zu Siliziumcarbid umgewandelt werden. Eine nahezu hundertprozentige Ausbeute ist möglich. Wie aus dem Diagramm des Partialdrucks in Abbildung 2 ersichtlich, erfordert die Produktion von Silizium bei höheren Temperaturen einen niedrigeren Partialdruck des Siliziummonoxids. Dieser Umstand kann anschaulich durch den dimensionslosen *s*-Parameter ausgedrückt werden, welcher das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des Siliziummonoxids p_{SiO} und der Atmosphäre aus Siliziummonoxid und Kohlenmonoxid beschreibt:

$$s = \frac{p_{\text{SiO}}}{p_{\text{SiO}} + p_{\text{CO}}} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Erst bei einer Temperatur von 1.980°C ist $s = 0,5$ sodass für die Siliziumbildungsreaktion gilt:



Damit ist der freie Kohlenstoff in der äußeren Zone des Ofens ausreichend, um vollständig vom Siliziummonoxid zu Siliziumcarbid umgewandelt zu werden. Dies setzt jedoch voraus, dass dieser die notwendige SiO-Reaktivität aufweist, um eine hinreichende Reaktion zu gewährleisten. Anschaulich wird der Mechanismus der Siliziumgewinnung in Abbildung 4, wobei eine Ausbeute von 100% erzielt wird.

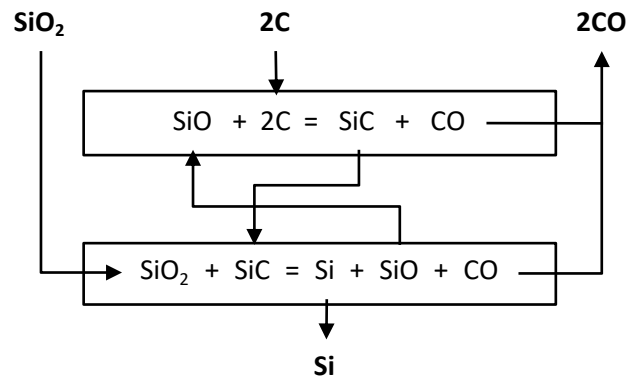


Abbildung 4: Reaktionsmechanismus der Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen. Kohlenstoff wird durch Siliziummonoxid zu Siliziumcarbid umgesetzt. Die Reaktion zwischen Quarz und Siliziumcarbid führt anschließend zu Silizium [13].

Damit können die Reaktionen der Siliziumgewinnung wie folgt charakterisiert werden:

- Die Siliziumgewinnung ist das Ergebnis von Festkörper-Gasphasen-Reaktionen, sodass eine ausreichende Permeabilität des Möllers vorhanden sein muss. Eine hohe spezifische Oberfläche und kleine Partikel sind dabei von Vorteil.
- Die Siliziumgewinnung ist erst oberhalb von 1.811°C möglich, wobei eine vollständige Ausbeute gemäß der bekannten Bruttoreaktionsgleichung erst bei einer Temperatur von 1.980°C möglich ist.
- Die SiO-Reaktivität des eingesetzten Kohlenstoffs trägt entscheidend zur Ausbeute bei. Holzkohle weist allgemein die höchste SiO-Reaktivität auf.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit kleiner werdenden Partikeln zunimmt, verändern sich die Reaktionsbedingungen beim Einsatz von feinkörnigen Materialien und letztlich Pellets, wie sie für die Direktreduktion eingesetzt werden [13].

2.2 Gewinnung von Solarsilizium

Die großtechnische Gewinnung von Solarsilizium beruht auf der Raffination von Siliziummetall durch chemische oder metallurgische Verfahren. Dabei dominieren die chemischen Verfahren, die auf Prozessen aus den 1950er-Jahren zur Gewinnung von hochreinem Silizium für die Halbleiterindustrie beruhen. Ihr Marktanteil liegt bei rund 95% [21]. Heute können die folgenden Definitionen für verschiedene Siliziumsorten genutzt werden [4]:

1. Siliziummetall (engl. Metallurgical-Grade Silicon, MG-Si): Auch als Rohsilizium oder metallurgisches Silizium mit einer Reinheit von mindestens 98,5% bezeichnet.
2. Solarsilizium (engl. Solar-Grade Silicon, SG-Si): Die Angaben zur Reinheit schwanken zwischen 99,9999 - 99,999999%. Der Einfachheit halber wird die Reinheit auch mit der Anzahl der Neunen abgekürzt, sodass man von 6-10N Silizium spricht.
3. Halbleitersilizium (engl. Electronic-Grade Silicon, EG-Si) mit einer Reinheit $\geq 11\text{N}$.

Dabei wird für hochreines Silizium, wie es Solarzellen und Computerchips erfordern, meist auch der Oberbegriff Polysilizium (engl. Polysilicon) verwendet. Zugleich kennzeichnet dieser Begriff auch die Produktionsweise, die auf chemischen Verfahren beruht. Davon grenzt sich der Begriff des Upgraded Metallurgical-Grade Silicon (UMG-Si) ab, welcher über die metallurgische Route gewonnenes Solarsilizium kennzeichnet.

Mit der Nutzung terrestrischer Photovoltaik in den 1980er-Jahren steigt auch die Nachfrage nach kostengünstigem Solarsilizium. Dabei wird der Bedarf zunächst über das für die Halbleiterindustrie gewonnene Silizium nach dem Siemens-Prozess oder durch Abfälle aus diesem gedeckt. Der Energieaufwand lag bei ca. 150 kWh/kg mit Kosten von 150 DM/kg [7]. Um die Kosten zu senken wurde daher an alternativen Ansätzen geforscht. Wie in der obigen Definition ersichtlich, schwankt die Reinheit von Solarsilizium jedoch stark, so dass Solarsilizium je nach Produktionsverfahren und Hersteller unterschiedlich ausgelegt wird um sich von der Konkurrenz abzugrenzen [22]. Letztlich ist die Industrie bereit jedes Silizium zu nutzen, das die wirtschaftliche Produktion von Solarzellen erlaubt. Dabei gilt es einen Kompromiss aus der Siliziumreinheit und den Rohstoffkosten zu finden [4]. Nach der Spezifikation von Solarsilizium werden daher im Anschluss die heute genutzten, großtechnischen Verfahren und Ansätze zur Gewinnung von Solarsilizium betrachtet.

2.2.1 Solarsiliziumspezifikationen

Unter dem Begriff Solarsilizium wird eine Vielzahl von Spezifikationen verstanden, die je nach Hersteller und Marktteilnehmer variieren können. Ganz allgemein kann als Solarsilizium jedes Silizium bezeichnet werden, das sich zum wirtschaftlichen Bau von Solarzellen eignet. Damit ist Solarsilizium nicht nur über seine chemischen oder physikalischen Eigenschaften definiert, sondern am Ende stets im Kontext der jeweiligen Herstellungsprozesse von Solarzellen zu sehen [23]. Dennoch wird Silizium für Solarzellen heute vor allem chemisch über den Gehalt an Verunreinigungen charakterisiert. Der Branchenverband SEMI unterscheidet beispielsweise die in Tabelle 1 dargestellten vier Kategorien von Silizium, welches für die Fertigung von Solarzellen genutzt werden kann [24]. Die Kategorien erlauben es auch Silizium aus alternativen Herstellungsverfahren als dem klassischen Siemens-Prozess als Rohstoff für Solarzellen einzustufen [25].

Tabelle 1: Spezifikationen für Solarsilizium des Branchenverbands SEMI [24]. Kategorie IV stellt die Mindestanforderungen an Solarsilizium dar. Höherwertiges Silizium ist für die Fertigung von Hochleistungssolarzellen erforderlich. Verunreinigungen werden dabei als Anzahl der Fremdatome je eine Billion (ppba) oder eine Million (ppma) Siliziumatome angegeben.

Kategorie	I	II	III	IV
Akzeptoren [ppba] B, Al	≤ 1	≤ 20	≤ 300	≤ 1.000
Donatoren [ppba] P, As, Sb	≤ 1	≤ 20	≤ 50	≤ 720
Kohlenstoff [ppma]	≤ 0,3	≤ 2	≤ 5	≤ 100
Übergangsmetalle [ppba] Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo	≤ 10	≤ 50	≤ 100	≤ 200
Alkali- und Erdalkalimetalle [ppba] Na, K, Ca	≤ 10	≤ 50	≤ 100	≤ 4.000

Dass jedoch die chemische Klassifikation für eine vollständige Spezifikation von Solarsilizium allein nicht ausreicht, veranschaulicht ein Blick auf die Zell- und Modulwirkungsgrade. Dabei weisen Zellen aus Silizium der Kategorie IV im Vergleich mit Zellen aus Material aus der Kategorie I unter warmen Bedingungen höhere Erträge auf. Die produzierte Leistung aus Zellen aus Silizium der Kategorie IV ist unter warmen Bedingungen, wie sie idealerweise in Ländern mit hoher Sonneneinstrahlung vorkommen, demnach größer. Die Zellen sind wirtschaftlicher [26].

Die elektrischen Eigenschaften von Silizium werden über die Zugabe von Fremdatome eingestellt. Silizium ist ein Halbleiter, wobei die Leitfähigkeit durch Zugabe von Dotierstoffen eingestellt werden kann. Elemente mit einem zusätzlichen Valenzelektron werden als Donatoren bezeichnet, Elemente mit einer geringen Anzahl an Valenzelektronen als Akzeptoren. Silizium findet sich im Periodensystem der

Elemente in der IV-Hauptgruppe. Donatoren stammen folglich aus der V-Hauptgruppe, Akzeptoren aus der III-Hauptgruppe. Damit kann letztlich kann die Eignung von Silizium für Solarzellen vereinfacht über den Bor- und Phosphorgehalt bzw. das Verhältnis der beiden zueinander dargestellt werden. Zudem reicht es häufig aus auch für die chemische Reinheit lediglich den Bor- und Phosphorgehalt zu betrachten, da bei geringen Bor- und Phosphorwerten meist auch die übrigen Verunreinigungen unterhalb der Anforderungen liegen. Dies liegt daran, dass Bor und Phosphor besonders aufwändig zu entfernen sind. Werden Bor und Phosphor entfernt, so gilt dies meist auch für die übrigen Elemente. Für den Einsatz in Solarzellen sollte daher der Borgehalt $< 0,45$ ppmw und Phosphor $< 1,0$ ppmw liegen, wobei es das richtige Verhältnis zu beachten gilt [8]. Das Verhältnis des Bor- und Phosphorgehalts entscheidet auch über den Einsatz und die Handhabung des Solarsiliziums in der späteren Zellfertigung wie in Abbildung 5 gezeigt. Die blaue bzw. rote Grade entspricht verschiedene Verhältnisse von Bor zu Phosphor. Diese unterteilen das Diagramm in vier Bereiche. Ein zu hoher Bor- und/oder Phosphorgehalt erfordert eine weitere Raffination des Siliziums, bevor es zu Solarzellen verarbeitet werden kann. Nur ein kleiner Bereich weist das gewünschte Verhältnis von Bor zu Phosphor auf, dass einen direkten Einsatz als Solarsilizium erlaubt.

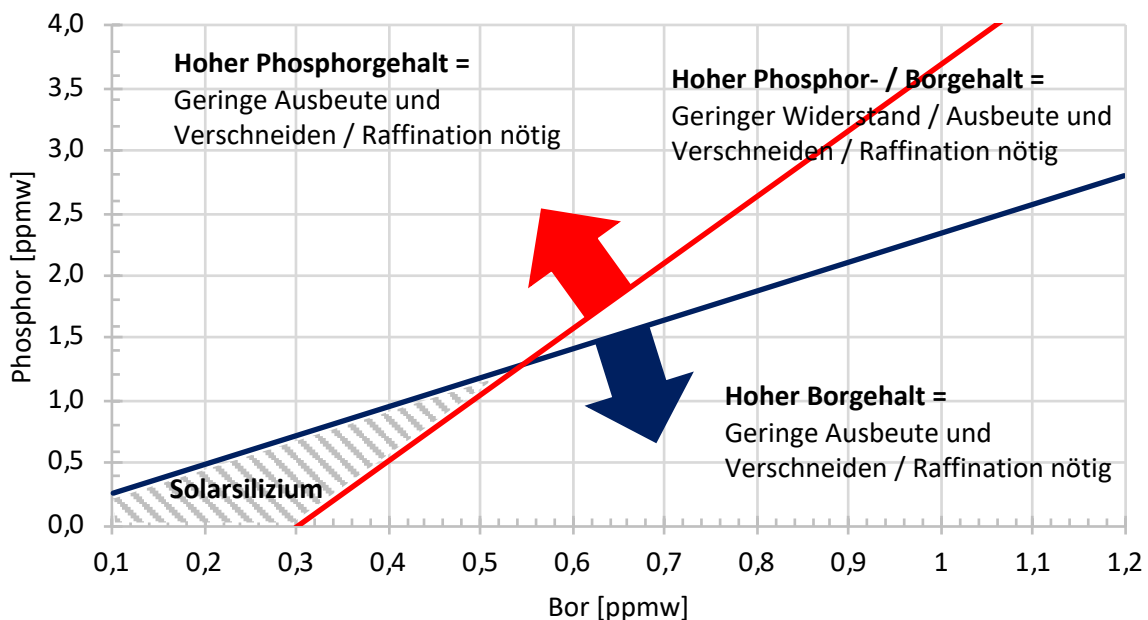


Abbildung 5: Korrelation zwischen dem Bor- und Phosphorgehalt in Silizium und dem Einsatz des Siliziums zur Fertigung von Solarzellen [8]. Lediglich das richtige Verhältnis zwischen dem Bor- und Phosphorgehalt führt zu Solarsilizium, das ohne Einschränkung zur Fertigung von Solarzellen genutzt werden kann.

Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften kann zudem der Siliziumverbrauch in Gramm je Watt-Peak $[g/W_p]$ herangezogen werden, der sich letztlich in $[\$/W_p]$ umrechnen lässt. Mit Watt-Peak wird die unter Standard-Testbedingungen erzielte elektrische Leistung einer Solarzelle bzw. eines Solarmoduls bezeichnet.

Für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie ergibt sich der Gesamtwirkungsgrad $\eta_{max} = 0,85$ aus der Temperaturdifferenz der Sonne mit $T_s = 5.800$ K und der Umgebungstemperatur $T_0 = 300$ K [27]. Technisch limitieren weitere physikalische Parameter den Wirkungsgrad einer Solarzelle. Für Silizium-Solarzellen liegt der maximale Wirkungsgrad daher bei 40,7% [28]. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die heute im Labor sowie der Industrie erreichten Zell- und Modulwirkungsgrade [29].

Tabelle 2: Übersicht über die heute im Labor- und der Industrie erzielten Zell- bzw. Modulwirkungsgrade [29].

Zell-/Modultyp	Zell-Wirkungsgrad (Labor)	Modul-Wirkungsgrad (Industrie)
III-V Mehrfach-Solarzelle	46,0%	-
mono-kristalline Silizium-Solarzelle	26,7%	17,9%
Multi-kristalline Silizium-Solarzelle	22,3%	17,3%
CIGS (Dünnschicht)	21,7%	16,5% [30]
CdTe (Dünnschicht)	21,0%	16,4% [31]

Derzeit liegen die Preise für multikristalline Siliziumsolarzellen bei ca. 0,17 \$/W_p [9]. Mit einem Siliziumverbrauch von 4,8 g/W_p [32] und Spotmarktpreisen von 12,92 \$/kg [9] ergibt sich hieraus ein Kostenanteil des Siliziums von 36%. Unter der Annahme, dass der Einsatz von Solarsilizium aus alternativen Verfahren risikobehaftet ist, setzen Wafer- und Zellhersteller eine potenzielle Kostenreduktion von mindestens 15-30% an. Dies entspricht einem Siliziumpreis von weniger als 10 \$/kg.

Neuartige Produktionsansätze auf Basis der carbothermischen Direktreduktion zur Gewinnung von Silizium für Solarzellen müssen daher in der Lage sein ein Silizium mitzuliefern, dass Bor < 0,45 ppmw und Phosphor < 1 ppmw enthält. Dabei dürfen die Produktionskosten 10 \$/kg nicht überschreiten.

2.2.2 Verfahren zur Gewinnung von Solarsilizium

Die Herstellung von Solarsilizium beruht auf einem von der Firma Siemens zur Herstellung von hochreinem Silizium für die Halbleiterindustrie entwickelten Verfahren [33]. Das heute daher auch als Siemens-Prozess bezeichnete Verfahren basiert im Wesentlichen auf der Raffination einer flüchtigen Siliziumverbindung. Traditionell ist dies eine Verbindung aus Silizium, Wasserstoff und Chlor, die als Trichlorsilan (SiHCl₃) bezeichnet wird. Der gesamte Prozess vom Ausgangsmaterial, Siliziummetall aus dem Lichtbogenofen, bis zu einem hochreinen Silizium mit Verunreinigungen im ppb-Bereich lässt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Herstellung der flüchtigen Siliziumverbindung.
2. Raffination der Siliziumverbindung über die Destillation.
3. Abscheidung des Siliziums aus der Gasphase.

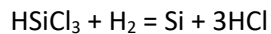
Für die Synthese von Trichlorsilan wird feingemahlenes Siliziummetall im Wirbelschichtreaktor mit Chlorwasserstoff umgesetzt:



Mit Temperaturen zwischen 300-400°C kann eine hohe Ausbeute von 90% erzielt werden. Nebenprodukte wie Siliziumtetrachlorid oder feinste Siliziumpartikel werden im Nachfolgenden abgeschieden und recycelt [34].

In der anschließenden Destillation wird der niedrige Siedepunkt des Trichlorsilans von 31,8°C für eine energieeffiziente Aufreinigung genutzt [1]. Die Destillation entscheidet dabei über die spätere Reinheit des gewonnenen Siliziums.

Im letzten Schritt wird Silizium aus der Gasphase abgeschieden. Hierzu wird das gereinigte Trichlorsilan mit Wasserstoff verdünnt und über Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD) bei rund 1.100°C im Siemens-Reaktor umgesetzt:



Gl. 2.18

Ausgehend von Impfkristallen wachsen U-förmige Stäbe im Reaktor, die anschließend entnommen und zerkleinert werden. Dabei werden die oben beschriebenen Prozesse stark idealisiert dargestellt. In der Realität läuft eine Vielzahl von Reaktionen ab, wobei Nebenprodukte entstehen, die es zu recyceln gilt. Ferner ist zudem die Rückgewinnung im Siemens-Reaktor energieaufwändig. Um eine Abscheidung von Silizium an den Reaktorwänden zu vermeiden werden diese wassergekühlt. Der Abstand zwischen den Siliziumstäben und der Reaktorwand beträgt nur wenige Zentimeter. Der Energieaufwand beträgt heute 65-90 kWh/kg Solarsilizium [4], wobei die ersten Prozesse bis zu 350 kWh/kg benötigten [1, 34]. Damit sind die Energiekosten, neben der verfahrenstechnischen Komplexität, eine der Hauptkostentreiber der Produktion von Solarsilizium.

Mit dem Boom der Photovoltaik wurde daher an der Entwicklung energieeffizienten und kostengünstiger Verfahren geforscht, wobei sich die in Abbildung 6 gezeigten Verfahrensrouten ausmachen lassen.

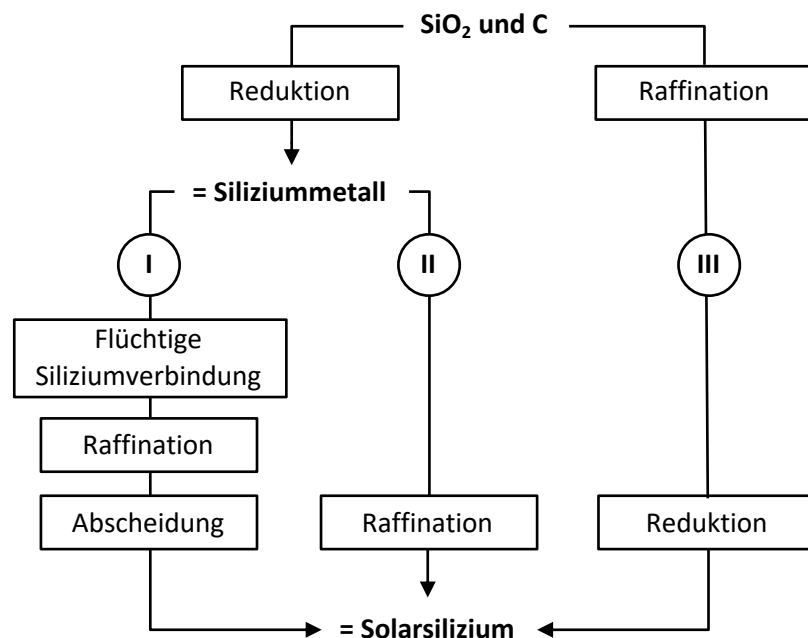


Abbildung 6: Verfahren zur Herstellung von Solarsilizium über die chemische Route (I), die auch als Siemens-Prozess bezeichnet wird, die metallurgische Raffination von Siliziummetall (II) und die (Direkt-)Reduktion geeigneten Siliziumdioxids (III) [7].

Neben der Nutzung weiterer, flüchtiger Siliziumverbindungen wurde vor allem der zur Abscheidung des Siliziums genutzte Siemens-Reaktor weiterentwickelt. Neben der großtechnischen Skalierung wurde dieser durch einen Wirbelschichtreaktor (engl. Fluidized Bed Reactor, FBR) ersetzt. Durch die Bildung von Siliziumkugeln aus der Gasphase entsteht ein hochreines Siliziumgranulat. Der Energieaufwand kann um 45% reduziert werden [35]. Hinsichtlich der Siliziumreinheit gelangt das Verfahren jedoch bis heute nicht an die über den Siemens-Prozess darstellbaren Werte [36]. Zu den größten Herstellern für Solar- und Halbleitersilizium zählen heute die Firmen Wacker Chemie (Deutschland), GCL-Poly (China) und OCI (Südkorea) [37, 38].

Als zweite, vor allem Anfang der 2000er-Jahre entwickelte Route wurde die Aufreinigung von Siliziummetall durch metallurgische Verfahren erforscht. Durch eine metallurgische Raffination über Schlacke und Gase, Vakuumbehandlungen und gerichtete Erstarrung, wurde Siliziummetall zu sogenanntem UMG-Si aufbereitet. Hierdurch kann die energieintensive Rückgewinnung des Siliziums aus der Gasphase vermieden werden. Trotz der Vielzahl von Projekten ist lediglich die Firma Elkem Solar/REC Solar

Norway der einzige, am Markt tätige Anbieter. Zwei weitere Projekte des Siliziumherstellers Ferro-globe/Silicio FerroSolar (Spanien) und Silicor Materials (USA) befinden sich seit mehr als zehn Jahren im Pilotstadium. Zu dem chinesischen Unternehmen Jaco Solar Silicon sind keine Daten verfügbar. Der Energiebedarf wird jedoch mit 25-35 kWh/kg Solarsilizium veranschlagt. Die Investitionskosten liegen bei rund einem Drittel der für das Siemens-Verfahren notwendigen Kosten [4].

Die carbothermische Direktreduktion als dritte Route stellt eine logische Weiterentwicklung der Überlegung der metallurgischen Route dar. Der Energieaufwand der industriellen Gewinnung von Siliziummetall im Lichtbogenofen liegt lediglich bei 10,5 kWh/kg [5] und ist damit nochmals effizienter als die Gewinnung von UMG-Silizium. Bereits seit den 1970er-Jahren haben Firmen wie Dow Corning [6], Elkem/Exxon [39], Siemens [7] oder Kawasaki Steel [40] die Notwendigkeit einer kostengünstigen Rohstoffversorgung erkannt und an Ansätzen zur Direktreduktion geforscht. Damit waren die Unternehmen jedoch ihrer Zeit voraus, sodass die erhoffte Nachfrage ausblieb. Die Projekte wurden eingestellt. Eine Renaissance der Technologie erfolgte parallel zur Entwicklung von UMG-Silizium Anfang der 2000er-Jahre, wobei der Vorsprung der chemischen, als auch der metallurgischen Route hinsichtlich der Siliziumreinheit und Skalierung der Verfahren bereits zu groß war.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die heutigen - in den jeweiligen Technologien führenden - Unternehmen in der Produktion von Solarsilizium und stellt die Siliziumreinheit, den Energieaufwand und die Betriebs- und Investitionskosten dar. Für die Berechnung der Investitionskosten wurden dabei die Werte für die letzte Aufstockung der Kapazität berücksichtigt. Die Kosten entsprechen dabei den direkten Kosten ohne Abschreibungen oder sonstige Aufwendungen. Im Energieaufwand wurde zudem der Aufwand zur Erzeugung des Siliziummetalls berücksichtigt [40].

Tabelle 3: Übersicht über die besten, mit den jeweiligen Technologien erzielten Werte der Siliziumreinheit, des Energieaufwands und der Betriebs- und Investitionskosten (engl. Operational Expenditures, OPEX und Capital Expenditures, CAPEX) [4]. Die Siliziumreinheit wird mit der Anzahl der Neunen abgekürzt, z.B. 99,9999% \pm 6N.

Firma	Technologie	Energieaufwand [kWh/kg]	Reinheit	OPEX [\$ /kg]	CAPEX [\$ /kg]
Wacker [41]	Siemens	79,7	9-11N	21-27	125
REC Silicon [35, 42]	FBR	60,5	8-9N	18-22	50-107
Elkem Solar [40, 43, 44]	UMG	37	6N	15-19	40-50

Obwohl die Kosten des Siemens-Prozesses deutlich über den alternativen Verfahren liegen, dominiert die Technologie aufgrund der hohen Reinheit den Markt.

2.3 Die Direktreduktion als energieeffiziente Alternative zur Gewinnung von Solarsilizium

Einer der alternativen Ansätze zur Gewinnung von Solarsilizium ist die carbothermische Direktreduktion. Die Grundlage hierzu bildet die Tatsache, dass die Gewinnung von Silizium im Lichtbogenofen nur rund 10,5 kWh/kg an Energie benötigt. Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber dem bisherigen Siemens-Prozess [7].

Den Grundstein für das Konzept der carbothermischen Direktreduktion von Solarsilizium legte die Firma Dow Corning aus den USA im Jahr 1979 [6]. Dabei wird stückiger, hochreiner Quarz mit Pellets aus gereinigtem Ruß in einem eigens entwickelten Lichtbogenofen umgesetzt. Das gewonnene Silizium weist eine Reinheit von 99,99% auf und ist mit Kohlenstoff gesättigt. Nach einer zweimaligen Kristallisation können aus dem Silizium Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 14% gefertigt werden.

Der Markt für Solarzellen war jedoch weiterhin klein, sodass keines der Projekte der 1970er-Jahre in den industriellen Maßstab gebracht wurde. Erst Anfang des Jahrtausends wurden erneut verschiedene Projekte zur direkten Gewinnung von Solarsilizium initiiert. Dies lag vor allem in dem Boom der staatlich geförderten Photovoltaik begründet. Das für die Solarzellen benötigte Silizium konnte nicht in ausreichender Menge produziert werden, sodass der Spotmarktpreis auf mehr als 475 \$/kg stieg [45]. Durch den einsetzenden Preisverfall des letzten Jahrzehnts aufgrund des rasanten Ausbaus der Fertigungskapazitäten entlang der gesamten Wertschöpfungskette fiel der Preis für Solarsilizium jedoch auf knapp 13 \$/kg [9]. Trotz erfolgsversprechender Ansätze in der Direktreduktion waren die Produktionskosten weiterhin zu hoch, wobei die Qualität nicht mit dem über die traditionelle, chemische Route gewonnen Silizium mithalten konnte. Alle laufenden Projekte zur Direktreduktion wurden eingestellt.

2.3.1 Besonderheiten der Direktreduktion im Lichtbogenofen

Wie auch bei der industriellen Gewinnung von Siliziummetall werden in der carbothermischen Direktgewinnung von Solarsilizium Quarz bzw. Siliziumdioxid und Kohlenstoff als Ausgangsmaterialien genutzt. Anstelle konventioneller, metallurgischer Rohstoffe, die in ihrer Reinheit meist dem in dieser Stufe gewonnen Siliziummetall von 98,5% entsprechen, werden hier jedoch Rohstoffe mit einer Reinheit von mindestens 99,99% genutzt. Vor allem die in der Solarzelle elektrisch aktiven Verunreinigungen Bor und Phosphor sollen gar nicht erst in den Reduktionsprozess gelangen.

Insbesondere die großen Vorkommen hochreiner, natürlicher Quarze bilden die Basis einer Vielzahl von Projekten zur Direktreduktion. Dabei ist das hochreine Siliziumdioxid nur einer der beiden Bestandteile für die direkte carbothermische Gewinnung von Solarsilizium. Wie bereits erläutert ist die Reaktivität des Kohlenstoffs entscheidend für eine effiziente Siliziumproduktion. Einzig thermischer Ruß genügt als Kohlenstoffquelle hinsichtlich seiner Reinheit den Anforderungen der Direktreduktion.

Die Rohstoffe liegen in ihrer hochreinen Form jedoch nur als feinkörnige Pulver vor. Ein Einsatz im Lichtbogenofen erfordert jedoch neben der Reaktivität der Rohstoffe eine ausreichende Porosität des Gemischs, sodass sich die entstehenden, reaktiven Gase Siliziummonoxid und Kohlenmonoxid durch das Gemisch bewegen können. Die feinkörnigen Rohstoffe werden daher zunächst agglomeriert bevor sie dem Lichtbogenofen zugeführt werden können.

Wie beschrieben ist die Siliziumgewinnung das Ergebnis eines vielschichtigen Reaktionssystems. Der Einsatz eines breiten Rohstoffmix in der Industrie führt dabei nicht nur zu Schwankungen in der Siliziumqualität, sondern beeinflusst zudem das Betriebsverhalten des Lichtbogenofens [13]. Unabhängig von der Direktreduktion wurde daher der Einsatz homogener Agglomerate wie Briketts oder Pellets untersucht, um eine gleichmäßigere Kohlenstoffzufuhr zu erreichen. Die erzielbaren Vorteile sind ein geringerer Energieverbrauch, eine höhere Siliziumausbeute und höhere sowie konstante Siliziumqualität [46]. Daher wurde nicht erst bei der Direktreduktion von Solarsilizium der Reaktionsmechanismus beim Einsatz von Agglomeraten untersucht.

Die Koninklijke DSM aus den Niederlanden hat bereits in den 1960er-Jahren mit der Fertigung von Kohlenstoffbriketts begonnen. Die unter dem Namen ANCIT vermarkteten reinen Kohlenstoffbriketts wurden in den 1980er Jahren schließlich zu Komposit-Briketts aus Quarzsand und Kohlenstoff, die später unter der Bezeichnung Silgro produziert wurden [46]. Das Ziel war nicht den gesamten Rohstoffmix durch Quarz-Kohle-Briketts zu ersetzen, sondern Briketts mit Quarzstücken zu mischen. Für den kommerziellen Erfolg ist dabei die thermo-mechanische Stabilität entscheidend. Zerfallen die Quarz-Kohle-Briketts im Verlauf der Erwärmung, kommt es zu einem Austrag der feinkörnigen Rohstoffe aus dem Ofen, die Effizienz sinkt. Die Silgro-Briketts haben sich als nicht erfolgreich erwiesen [47]. Die Firma R&D Carbon hat Anfang des Jahres 2010 einen neuen Brikettierungsprozess entwickelt, der zu stabilen

Briketts führt. Durch einen geeigneten Rohstoffmix entstehen nicht nur thermisch stabile Briketts, sondern zugleich eine deutlich bessere Rohstoffqualität [48]. Damit wird auch die Bedeutung der Agglomeration für die Direktreduktion deutlich, da die Eigenschaften der Agglomerate über die Effizienz des Prozesses entscheiden, was nur durch den Einsatz eines geeigneten Binders erreicht wird. Gleichzeitig stellt der Binder eine neue, mögliche Verunreinigungsquelle dar.

Die bisher in der Siliziumindustrie eingesetzten Briketts weisen alle einen deutlichen Kohlenstoffüberschuss auf. Durch die feingemahlenen Rohstoffe kommt es zu einer raschen Bildung von Siliziumcarbid, sodass die Quarz-Kohle-Briketts in Siliziumcarbid-Kohle-Briketts umgewandelt werden:



Der freie Kohlenstoff in den jetzt stark porösen Briketts übernimmt weiterhin die Rückgewinnung des aufsteigenden Siliziummonoxids gemäß Gl. 2.6. Ein Betrieb nach der bekannten Bruttoreaktion Gl. 2.1 ist technisch möglich, jedoch großtechnisch durch die veränderte Reaktionskinetik schwierig [13].

Der Einsatz von Pellets führt aufgrund der größeren Hohlräume zwischen den Pellets zu einer stärkeren Abkühlung des SiO-haltigen Gases, was die Kondensationsreaktion nach Gl. 2.6 verstärkt. Die stark exotherme Reaktion führt wiederum zu einem Temperaturanstieg, sodass letztlich mehr Siliziummonoxid verloren geht. Diesem Effekt kann durch die endotherme Reaktion zwischen Quarz und Kohle zu Siliziumcarbid entgegengewirkt werden, was durch die vermehrten Kontaktstellen der feingemahlenen Rohstoffe innerhalb der Pellets begünstigt wird und dabei auch den Kohleüberschuss begründet. Damit gewinnt die Kondensationsreaktion jedoch für die Siliziumgewinnung an Bedeutung und trägt letztlich zu rund zwei Dritteln der gesamten Siliziumausbeute bei [13].

Um bei einer stöchiometrischen Beschickung einen stabilen Betrieb zu erreichen, sind zumindest am Anfang quarzreiche Pellets erforderlich, sodass genügend Siliziummonoxid frei wird und über die Kondensationsreaktion ein stabiler Deckel entsteht. Die Reaktionsbedingungen im Inneren des Ofens entsprechen dann den klassischen Bedingungen im Ofen beim Einsatz grobstückiger Rohstoffe, sodass ein Betrieb des Ofens mit Quarz-Kohle-Pellets nach Gl. 2.1 möglich ist [13]. Anschaulich verändert sich der Reaktionsmechanismus gegenüber dem bisherigen Mechanismus in Abbildung 4 beim Einsatz von Pellets wie in Abbildung 7 dargestellt.

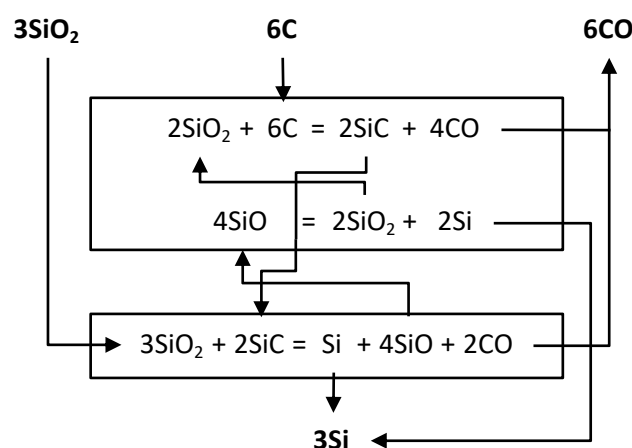


Abbildung 7: Reaktionsmechanismus beim Einsatz von Pellets und Briketts [13, 49]. Durch die Vielzahl an Kontaktstellen kommt es zur Bildung von Siliziumcarbid aus Quarz und Kohle. Die Kondensationsreaktion als Siliziumbildungsreaktion gewinnt gleichzeitig an Bedeutung für die Gesamtausbeute.

Die Direktreduktion lässt sich wie folgt charakterisieren:

- Die geeigneten Rohstoffe liegen als Pulver vor und müssen vor dem Einsatz zu Agglomeraten verarbeitet werden.
- Die Agglomerate müssen geeignete thermo-mechanische Eigenschaften aufweisen, um während der Erwärmung nicht in ihre feinkörnigen Bestandteile zu zerfallen. Diese würden von den heißen Ofenabgasen mitgerissen und somit aus dem Ofen ausgetragen werden. Dies führt zu einer Verringerung der Ausbeute.
- Die gewünschten Eigenschaften der Agglomerate lassen sich nur durch den Einsatz eines geeigneten Binders erzielen. Dieser muss neben den Rohstoffen die gewünschte Reinheit aufweisen.
- Durch die Vielzahl an Kontaktstellen kommt es zur direkten Bildung von Siliziumcarbid in der äußeren Schicht, was zu einer Absenkung der Temperatur und somit vermehrter Kondensationsreaktion führt. Diese trägt damit entscheidend zur Rückgewinnung und Bildung von Silizium bei.

Der Auswahl der Rohstoffe und der Herstellung der Agglomerate kommt daher eine besondere Bedeutung zu. Das Grundprinzip der Siliziumgewinnung bleibt dabei erhalten. In der industriellen Umsetzung sind diesem Konzept jedoch technische und wirtschaftliche Grenzen gesetzt, wie eine Auseinandersetzung mit den bisherigen Projekten im nachfolgenden Abschnitt zeigt. Dennoch dienen diese als Grundstein für die Auswahl geeigneter Rohstoffe in dieser Arbeit.

2.3.2 Projekte zur Direktreduktion von Solarsilizium im Lichtbogenofen

Der US-amerikanische Chemiekonzern Dow Corning legte Ende der 1970er Jahre den Grundstein für die nachfolgenden Projekte auf dem Gebiet der Direktreduktion und wurde dabei vom norwegischen Siliziumhersteller Elkem unterstützt. Durch die Verfügbarkeit hochreiner, natürlicher Quarzvorkommen liegt die Hauptaufgabe der ersten Projekte zur Direktreduktion in der Auswahl geeigneter Kohlenstoffe als Reduktionsmittel. Dabei hat sich bereits früh Ruß (Carbon Black) als geeigneter Rohstoff erwiesen, der aus Erdöl oder Erdgas gewonnen wird. Dabei lassen sich die reinsten Pellets aus thermischem Ruß in Kombination mit Saccharose als Binder herstellen [6]. Mit Einstellung der Aktivitäten bei Dow Corning übernahm Elkem den Ansatz gemeinsam mit dem US-amerikanischen Öl- und Gaskonzern Exxon. Dabei wurden erstmals auch Quarz-Kohle-Pellets eingesetzt, die zu einem stabilen Betriebsverhalten des Ofens führen [13]. Die ausgehend von diesem Projekt entwickelten Technologien zur Raffination von Siliziummetall zu Solarsilizium wurden später in die heutige Produktion von Solarsilizium bei Elkem Solar/REC Solar Norway überführt [39].

Anfang der 2000er-Jahre begann ein Konsortium um den norwegischen Ferrosilizium-Hersteller FESIL erneut mit der direkten Gewinnung von Solarsilizium. Grundlage des Vorhabens waren die Forschungsprojekte SOLSILC und SPURT [50] sowie SISI [51], die schließlich in das Unternehmen FESIL Sunergy einfließen. In dem zweistufigen Prozess werden Quarz und Carbon Black zu Pellets verarbeitet und zunächst in einem rotierenden Plasmaofen zu Siliziumcarbid umgesetzt. Das entstehende Siliziumcarbid wird anschließend aufbereitet und wiederum mit Quarz und Carbon Black zu Pellets verarbeitet bevor diese im Lichtbogenofen umgesetzt werden. Wie Dow Corning greift auch FESIL Sunergy auf Quarz, Carbon Black und Saccharose als Binder zurück [52]. Die Firma ist schließlich im deutschen Chemiekonzern Evonik aufgegangen [53]. Das Projekt wurde eingestellt.

Eine Übersicht der bisherigen Projekte der Direktreduktion gibt Tabelle 4. Dabei wird versucht die nach der Reduktion erzielte Siliziumreinheit und den Gehalt an Bor und Phosphor für einen Vergleich heranzuziehen. Da nicht in allen Projekten vollständige Analysen vorhanden sind, werden nur die Verunreinigungen an Aluminium, Eisen und Titan sowie Bor und Phosphor berücksichtigt.

Tabelle 4: Übersicht über vergangene und aktuelle Projekte zur Direktreduktion (auf Basis von [4]).

Projekt/Firma	Rohstoffe	Siliziumreinheit	Bor [ppmw]	Phosphor [ppmw]
Projekte ab den 1970er-Jahre				
Dow Corning [6] / Elkem-Exxon	Quarz, Carbon Black/Aktivkohle	99,986% \pm 3N	10,2	4,8
Siemens [7]	Quarz, Carbon Black	99,967% \pm 3N	1	< 12
Kawasaki Steel [54]	Wasserglas, Carbon Black	99,989% \pm 3N	< 0,5	< 0,5
Projekte ab den 2000er-Jahre				
FESIL Sunergy	Quarz, Carbon Black	k.A.	0,5	0,4
Real Green Material Technology	Quarz, Carbon Black	k.A.	\leq 0,4	\leq 0,3
N.E.D. Silicon	Quarz, Carbon Black	> 99%	0,7	0,9
SQT / AUZSOLAR / SSRG	Quarz, Carbon Black	> 99,99% \pm 4N	k.A.	k.A.
Projekte mit nachwachsenden Rohstoffen ab den 2000er-Jahren				
Mayaterials	Reishülsenasche, (Carbon Black)	99,998% \pm 4N	< 0,001	0,01
RSI Silicon	Natriumcarbonat, Carbon Black, (Zucker)	k.A.	0,2	0,1

Den sinkenden Preisen für Solarsilizium stehen steigende Rohstoffpreise in der Direktreduktion gegenüber. Bereits Dow Corning hat daher Alternativen zum Einsatz von Quarz und Carbon Black diskutiert, wie den Einsatz von Reishülsenasche und Zuckerkohle. Die US-amerikanische Firma Mayaterials hat den Ansatz aufgegriffen und Anfang der 2000er-Jahre erfolgreich Reishülsenasche für den Einsatz in der Siliziumproduktion aufbereitet und zu einem Silizium mit einer Reinheit von 99,998% umgesetzt. Während die Rohstoffkosten beim Einsatz von Reishülsen bei 0,41-0,82 \$/kg Silizium liegen, liegen die Preise für natürlichen Quarz zwischen 1 \$/kg [4, 55] bei Nutzung einer eigenen Mine oder bis zu 5 \$/kg [56] bei Marktpreisen. Geeigneter Carbon Black kostet rund 2,5 \$/kg [57]. Dies entspricht Rohstoffkosten von mindestens 4,5 \$/kg Silizium, wobei die Aufbereitung zu Pellets noch nicht eingeschlossen ist.

Ein weiterer Ansatz wurde Anfang der 2000er-Jahre von der US-amerikanischen Firma RSI Silicon verfolgt [58], basierend auf Arbeiten aus den 1980er-Jahren der japanischen New Energy Development Organization (NEDO) [59]. In dem patentierten Verfahren wird hochreines Siliziumdioxid über die Herstellung von Wasserglas aus Natriumsilikat, der Reinigung der Lösung und anschließendem Ausfällen des Siliziumdioxids gewonnen. Neben Graphit und Carbon Black wird auch Zucker als Kohlenstoffquelle genannt [60].

Im derzeitigen Marktumfeld ist auf Basis der bisherigen, klassischen Rohstoffe der Direktreduktion im Lichtbogenofen – Quarz und Carbon Black – keine wirtschaftliche Lösung möglich. Keines der oben genannten Projekte wird derzeit noch aktiv weiterverfolgt.

Dabei lassen sich die Direktreduktion und die mit dem Konzept verbundenen Herausforderungen wie folgt zusammenfassen:

- Der Verunreinigungsgehalt des aus der Direktreduktion stammenden Siliziums basiert auf den eingesetzten Rohstoffen. Für einen wirtschaftlichen Ansatz im Lichtbogenofen müssen daher geeignete Rohstoffe zu konkurrenzfähigen Preisen zur Verfügung stehen. Natürlicher Quarz und Ruß sind zu teuer. Nachwachsende Rohstoffe könnten eine Alternative darstellen.
- Saccharose eignet sich als hochreiner und kostengünstiger Binder zur Herstellung möglicher Pellets, wobei zugleich positive Effekte auf die Siliziumausbeute und das Betriebsverhalten des Ofens zu erkennen sind.
- In der Skalierung der Verfahren auf großtechnische Lichtbogenöfen führt der Einsatz der Pellets und Briketts zu Schwierigkeiten im Betrieb des Ofens.
- Die Sättigung des Siliziums mit Kohlenstoff mindert die Qualität des gewonnenen Siliziums. Kohlenstoff führt in der anschließenden Kristallisation zu Kristallfehlern und vermindert damit den Wirkungsgrad der Solarzellen. Gleichzeitig führen Carbide zu einem höheren Verschleiß der eingesetzten Drahtsägen in der Fertigung von Solarzellen und mehr Ausschuss.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich liegt die bei der Direktreduktion im Lichtbogenofen erzielte Reinheit des Siliziums bei 3-4N. Dies ist somit deutlich unter der Mindestreinheit von Solarsilizium mit 6N. Ziel der Direktreduktion ist daher nicht die Bereitstellung von Solarsilizium mit einer Reinheit von mehr als 6N, sondern eines hochwertigen Zwischenprodukts mit einer Reinheit von 3-4N. Das aus der Direktreduktion stammende Silizium ist dadurch gekennzeichnet, dass der Bor- und Phosphorgehalt bereits einem Einsatz in der Fertigung von Solarzellen erlauben würden, wobei der Gehalt metallischer Verunreinigungen weiterhin zu hoch ist. Diese sind allerdings zunächst weniger kritisch, da diese durch technisch einfache und kostengünstige Kristallisationsprozesse effizient entfernt werden können.

2.4 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die Ziele der Arbeit greifen die drei technisch-wissenschaftlichen Fragestellung der Einleitung - die thermodynamischen Bedingungen der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen, die erzielbare Siliziumreinheit und die Übertragung der Ergebnisse in einen industriellen Lösungsansatz - auf.

2.4.1 Ziele der Arbeit

Ausgehend vom Stand der Wissenschaft und Technik werden daher die folgenden Ziele abgeleitet um die technisch-wissenschaftlichen Fragestellungen zu beantworten:

- Entwicklung eines geeigneten Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Reaktionstemperaturen im Reaktionsgemisch der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen für einen Vergleich mit den Reaktionstemperaturen der Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen.
- Untersuchung und Bewertung des ablaufenden Reaktionsmechanismus der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.
- Auswahl und Erprobung geeigneter, kontaminationsarmer Keramiken für die genutzten Versuchstiegel für den Einsatz im Mikrowellenofen, welche die teils gegenläufigen Anforderungen erfüllen.
- Aufbereitung hochreiner Rohstoffe in Form von Agglomeraten zur Erprobung im Mikrowellenofen.
- Untersuchung der Siliziumreinheit beim Einsatz konventioneller Rohstoffe wie Quarzkies und Holzkohle, als auch aus den zuvor gefertigten Agglomeraten aus hochreinen Rohstoffen, insbesondere zur Analyse der für Solarzellen kritischen Verunreinigungen Bor und Phosphor.

- Übertragung der Ergebnisse in einen industriellen Lösungsansatz und dessen Bewertung. Dies schließt auch die Betrachtung nachwachsender Rohstoffe als Alternative einer nachhaltigen Rohstoffversorgung für die Siliziumgewinnung ein.

Zusammenfassend soll die Arbeit die Frage beantworten, ob das entwickelte Mikrowellenverfahren eine nachhaltige Alternative zur Gewinnung von Silizium für Solarzellen ist.

2.4.2 Aufbau der Arbeit und Lösungsweg

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im Anschluss an den zuvor beschriebenen Stand der Technik im Wesentlichen in drei Teile. Dies ist zunächst die Entwicklung eines geeigneten Versuchsaufbaus für die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen in Kapitel 3. Hierzu werden theoretische Betrachtungen und multiphysikalische Simulationen durchgeführt um, ausgehend von einer geeigneten Probengröße, die letztliche Anordnung der Probe in der Mikrowellenkammer zu ermitteln. Es folgt die Erprobung geeigneter Keramiken für den Versuchstiegel. Die Ergebnisse werden schließlich zu einem Versuchsaufbau für die anschließende Untersuchung der thermodynamischen Reaktionsbedingungen sowie der Siliziumreinheit in Kapitel 4 genutzt. Auf Grundlage der Versuchsergebnisse wird schließlich ein industrieller Lösungsansatz diskutiert, wobei dieser auch die Erprobung nachwachsender Rohstoffe in Kapitel 5 einschließt, da diese eine kostengünstige und nachhaltige Rohstoffversorgung ermöglichen. Abschließend folgt eine Diskussion der in der Einleitung aufgeworfenen technisch-wissenschaftlichen Fragestellungen in Kapitel 6.

3 Nutzung von Mikrowellen zur Siliziumgewinnung

Wie bei den bisherigen Konzepten zur Direktreduktion von Solarsilizium werden auch in dem neuartigen Ansatz hochreine Rohstoffe zu Silizium umgesetzt. Jedoch werden anstelle des bisher eingesetzten Lichtbogenofens erstmals Mikrowellen zur Siliziumgewinnung eingesetzt.

Wird das carbothermische Reaktionsgemisch aus Quarz und Kohle mit Mikrowellen bestrahlt, so kommt es nahezu unmittelbar zu einer starken Erwärmung des Materials. Maßgeblich hierfür ist die gute Mikrowellenabsorption des im Gemisch enthaltenen Kohlenstoffs. Diese Eigenschaft ist von grundlegender Bedeutung für den Einsatz von Mikrowellen zur Gewinnung von Silizium als effiziente Technologie zur Erwärmung des Reaktionsgemisches.

Ausgehend vom Prinzip der Mikrowellenerwärmung wird der Aufbau eines geeigneten Mikrowellenofens diskutiert. In einem solchen Ofen wird anschließend mithilfe eines neuartigen Werkstoffkonzepts ein passender Reaktionsraum bereitgestellt. Die Umsetzung des neuartigen Ansatzes kombiniert dabei sowohl theoretische Ansätze als auch eine Reihe von Tastversuchen, um grundlegende Konzepte überprüfen zu können. Vor allem der Mangel an Literaturdaten hinsichtlich Werkstoffeigenschaften mit Blick auf den Einsatz im Mikrowellenofen und hohe Temperaturen macht die experimentelle Erprobung unumgänglich.

3.1 Grundlagen zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen

Als Mikrowellen werden elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz von 1 bis 300 GHz bezeichnet [61], wobei die heute in der Industrie, Wissenschaft und Medizin genutzten Frequenzen durch die ISM-Bänder (eng. Industrial, Scientific and Medical, ISM) geregelt werden [62]. Die für die Mikrowellenerwärmung genutzten Frequenzen von 915 MHz, 2,455 GHz und 5,8 GHz gehen dabei neben der gesetzlichen Regelung der ISM-Bänder auf technische und wirtschaftliche Randbedingungen zurück, sodass sich diese Frequenzen als Standard für die Mikrowellenerwärmung durchgesetzt haben [63, 64]. Die heute im Haushalts- und Industriebereich gebräuchlichste Frequenz zur Mikrowellenerwärmung beträgt 2,455 GHz. Mit einer vom Magnetron, der Mikrowellenquelle, emittierten Welllänge von 12,24 cm liegt die Wellenlänge in der Größenordnung der zu erwärmenden Produkte, was sich vorteilhaft auf die Energieübertragung und somit Erwärmung auswirkt. Da es sich beim Magnetron zudem um ein elektromechanisches Bauteil handelt, ist die Frequenz u.a. abhängig von dessen Geometrie. Zwar ist es technisch möglich auch andere Geometrien zu fertigen und somit andere Frequenzen bereitzustellen, dies ist jedoch mit einem erheblichen Kostenaufwand verbunden. Ein solches Vorgehen ist meist nicht wirtschaftlich. Auch der hier genutzte Mikrowellenofen arbeitet bei einer Frequenz von 2,455 GHz.

Die Mikrowellenerwärmung beschreibt den makroskopischen Erwärmungseffekt, der durch die Interaktion eines Stoffes mit dem elektromagnetischen Feld infolge von Polarisierungseffekten auftritt. Dabei folgen die polarisierbaren Teilchen dem hochfrequenten Wechselfeld. Die Bewegung der Teilchen infolge der Polarisierung führt letztlich zu Dissipation und Erwärmung des Stoffes. Es wird zwischen den folgenden Polarisationsarten unterschieden [65]:

- Elektronenpolarisation: Verschiebungspolarisation der negativen Elektronenhülle gegen den positiv geladenen Kern.
- Ionenpolarisation: Verschiebung von Ionen in einem Ionengitter, z.B. Quarz.
- Orientierungspolarisation: Verschiebung polarer Moleküle, z.B. Wasser.
- Raumladungspolarisation: Verschiebung freier Ladungsträger, z.B. Kohle.

Die Wechselwirkungen eines Stoffes mit dem elektromagnetischen Feld führen, wie bereits beschrieben, zu Polarisierungseffekten, die sich mittels der elektrischen Verschiebungsdichte \vec{D} ausdrücken lassen [66, 67]. Für die elektrische Verschiebungsdichte \vec{D} eines elektrischen Feldes \vec{E} im Vakuum gilt:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Dabei ist ε_0 die Permittivität des Vakuums. Die Permittivität ist dabei ein Maß für die Wechselwirkung eines Stoffes mit dem elektrischen Feld. Die zuvor beschriebenen Polarisierungseffekte werden durch den Polarisationsvektor \vec{P} berücksichtigt:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Damit gilt für die Verschiebungsdichte in einem Dielektrikum:

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Dabei ist bei Betrachtung eines schmalbandig eingeschwungenen Zustands ist die Beschreibung der Mikrowellenfelder über Phasoren möglich.

Die stoffabhängige Suszeptibilität χ ist ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Stoffes. Die Suszeptibilität ist dabei die Summe der einzelnen Polarisationsmechanismen:

$$\chi = \chi_{el} + \chi_{io} + \chi_{or} + \chi_{ra} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Die Suszeptibilität ist wie folgt mit der Permittivität ε verknüpft:

$$\varepsilon = (1 + \chi) \cdot \varepsilon_0 \quad \text{Gl. 3.5}$$

Die Permittivität eines Stoffes wird stets als ein Vielfaches der Permittivität des Vakuums ε_0 angegeben und als relative Permittivität ε_r bezeichnet:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{Gl. 3.6}$$

Die Permittivität wird auch als Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Dielektrika sind dabei nicht-leitende Stoffe, in denen sich ein elektrisches Feld ausbreiten kann. Die Charakterisierung dieser Stoffe erfolgt anhand der dielektrischen Eigenschaften, welche über die Dielektrizitätskonstante bzw. Dielektrizitätszahl beschrieben werden können. Da die Dielektrizitätskonstante jedoch weder eine Konstante ist, noch nur für Dielektrika angegeben werden kann, wird der Begriff nach und nach durch die Permittivität ersetzt.

Da die zuvor beschriebenen Polarisierungseffekte verlustbehaftet sind, wird die Permittivität komplexwertig:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - i \cdot \varepsilon_r'' \quad \text{Gl. 3.7}$$

Der Realteil der Permittivität ε_r' beschreibt die Polarisierbarkeit eines Stoffes. Der Imaginärteil ε_r'' wird auch als Verlustfaktor bezeichnet und entspricht dabei dem in Wärme dissipierten Anteil des Mikrowellenfeldes. Der Verlustteil kann auch über den Verlustwinkel $\tan \delta$ ausgedrückt werden:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Neben den Polarisierungseffekten tragen auch Leitungsverluste (ohmsche Verluste) als Quotient aus der spezifischen Leitfähigkeit σ und der Kreisfrequenz ω zur Erwärmung eines Materials bei. Die sich aus Messungen ergebenden Stoffdaten entsprechen daher stets einem effektiven Verlustfaktor ε_{eff}'' , der aus zwei Komponenten, dem dielektrischen und dem ohmschen Verlust, besteht:

$$\varepsilon''_{r,eff} = \varepsilon''_r + \frac{\sigma}{\omega} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die durch die Mikrowellen hervorgerufene volumetrische Heizleistung \dot{q}_{MW} in W/m^3 lässt sich letztlich vereinfacht berechnen aus der Frequenz f , dem Verlustfaktor und dem Betrag der effektiven Feldstärke $|E|$ [63]:

$$\dot{q}_{MW} = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon''_{r,eff} \cdot |E|^2 \quad \text{Gl. 3.10}$$

Damit ist der Verlustfaktor eines Stoffes ausschlaggebend für die Erwärmung des Materials im Mikrowellenfeld. Auch wenn die obige Gleichung die volumetrische Heizleistung anschaulich erklärt, sind die Verhältnisse jedoch, wie die Diskussion der Eindringtiefe zeigt (siehe Gl. 3.12 - Gl. 3.14), zusätzlich komplizierter. Dielektrika als schwach oder nichtleitende Materialien können hinsichtlich ihrer dielektrischen Verlusteigenschaften als mikrowellentransparent oder absorbierend charakterisiert werden [68]:

- Mikrowellenabsorber, z.B. Wasser oder Stoffe mit ausgeprägten Dipolen ($\tan \delta > 0,1$)
- Transparente Stoffe, z.B. Quarzglas oder Teflon ($\tan \delta < 0,1$)

Hiervon abzugrenzen sind die elektrisch leitenden Stoffe, wie z.B. Metalle. Tabelle 5 zeigt die Mikrowelleneigenschaften der im Reaktionssystem auftretenden kondensierten Phasen im Vergleich mit Wasser als Beispiel für einen sehr guten Mikrowellenabsorber und Teflon als Beispiel für einen mikrowellentransparenten Stoff.

Tabelle 5: Ausgewählte Materialien und ihre für Mikrowellenprozesse relevanten Materialeigenschaften. Sofern verfügbar gelten die Werte für eine Frequenz von 2,455 GHz und 20°C. Die Anordnung folgt einem aufsteigenden Verlustwinkel.

Material	Permittivität ε'_r	Verlustfaktor ε''_r	Verlustwinkel $\tan \delta$
Teflon (PTFE) [58]	2,1	6×10^{-4}	$2,857 \times 10^{-4}$
Quarzglas [69]	3,8	$3,8 \times 10^{-3}$	$0,1 \times 10^{-3}$
Holzkohle [70]	4,2	0,156	$3,7 \times 10^{-2}$
Kohle [71]	2,9	0,1657	$5,6 \times 10^{-2}$
Quarz [72]	3,1	0,215	$7,01 \times 10^{-2}$
Wasser [73]	80,4	9,8892	0,123
Silizium [74]	10	1,5	0,15
Ruß (Carbon Black) [75]	130	52	0,4
Siliziumcarbid [76]	10,5	11,0	1,048

Die gezeigten Mikrowelleneigenschaften sind frequenz- und temperaturabhängig. Ein gutes Beispiel hierfür ist das als Zwischenprodukt der carbothermischen Siliziumgewinnung auftretende Siliziumcarbid. Dessen temperaturabhängige, komplexe Permittivität ist in Abbildung 8 dargestellt.

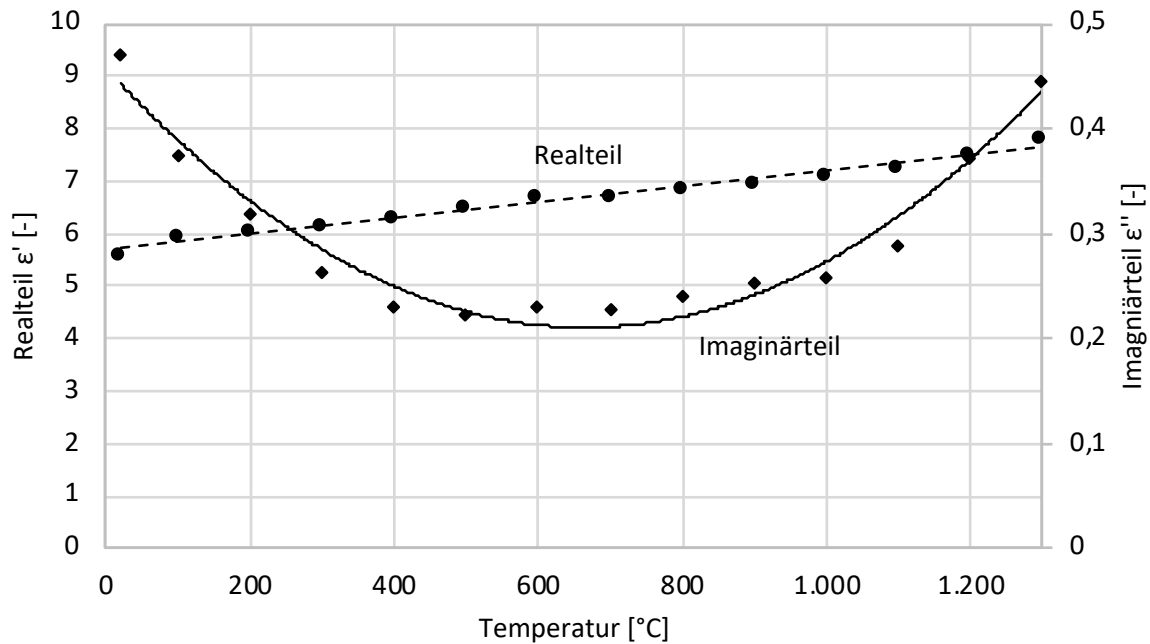


Abbildung 8: Temperaturabhängige, komplexe Permittivität von Siliziumcarbid [77]. Aufgetragen sind der Realteil und der Imaginärteil sowie die jeweiligen Trendlinien.

Dabei nimmt der Realteil der Permittivität nahezu linear zu, während der Imaginärteil einen parabelförmigen Verlauf aufweist. Die Verlusteigenschaften nehmen zunächst ab, bevor sie ab rund 700°C wieder zunehmen. Allgemein gilt, dass vor allem die Verlusteigenschaften mit steigender Temperatur zunehmen [78]. Zugleich variieren die Materialeigenschaften mitunter stark in Abhängigkeit der einzelnen Produzenten, Produktionsverfahren, Körnungen, Oberflächenbeschaffenheit etc. Die Verwendung der in der Literatur verzeichneten Stoffdaten ist daher meist nur für eine erste, qualitative Bewertung der jeweiligen Fragestellungen möglich. Genauere Aussagen sind erst durch die Vermessung der jeweiligen Proben möglich. Eine Schwierigkeit besteht jedoch in der Messung der Eigenschaften bei hohen Temperaturen [79], so dass geeignete Messmethoden weiterhin Gegenstand aktueller Forschungsprojekte sind [80]. Aufwändiger gestaltet sich der Umgang mit Stoffdaten für Gemische, wie z.B. für das Reaktionssystem der Siliziumgewinnung, das aus Quarz und Kohle besteht.

Für ein Gemisch aus Quarz und Kohle kann dabei über eine Mischungsregel ein hinreichend genauer Wert für die dielektrischen Eigenschaften berechnet werden, der für die Auslegung und Optimierung eines Mikrowellenofens genutzt werden kann [81]. Ausgehend von der Lichtenecker-Approximation [70, 82] kann die effektive, relative Permittivität einer Schüttung $\varepsilon_{r,eff}$ aus der Permittivität des Fluids $\varepsilon_{r,F}$ und des Partikels $\varepsilon_{r,P}$ berechnet werden:

$$\varepsilon_{r,eff} = e^{[\varepsilon \cdot \ln(\varepsilon_{r,F}) + (1-\varepsilon) \cdot \ln(\varepsilon_{r,P})]} \quad \text{Gl. 3.11}$$

Damit lässt sich auch die effektive, relative Permittivität eines Quarz-Kohle-Gemisches berechnen. Tabelle 6 vergleicht die gemessenen dielektrischen Eigenschaften mit den durch die Lichtenecker-Approximation berechneten Ergebnissen.

Tabelle 6: Messungen der dielektrischen Eigenschaften von Schüttungen aus Quarz, Holzkohle und einer Mischung selbiger gemäß der stöchiometrischen Reaktionsgleichung zur Siliziumgewinnung sowie der Lichtenecker-Approximation für die Gemische [81].

Material	Permittivität ϵ_r'	Verlustfaktor ϵ_r''	Verlustwinkel $\tan \delta$
Quarz	2,67	0,039	0,015
Holzkohle	3,24	0,503	0,155
Quarz-Holzkohle	2,92	0,313	0,108
Lichtenecker-Approx.	3,31	0,407	0,123
Quarz-Siliziumcarbid	5,70	0,630	0,111
Lichtenecker-Approx.	5,85	0,701	0,120

Dabei ist ersichtlich, dass für ein Gemisch aus Quarz und Kohle die absorbierenden Eigenschaften des Kohlenstoffs das Gemisch charakterisieren. Verglichen mit reinem Quarz steigt der Verlustwinkel im Quarz-Kohle-Gemisch um eine Zehnerpotenz. Das für die Siliziumgewinnung genutzte Gemisch aus Quarz und Kohle ist somit ein guter Mikrowellenabsorber und lässt sich effizient durch Mikrowellen aufheizen. Abbildung 9 skizziert idealisiert die drei auftretenden Wechselwirkungen zwischen Mikrowellen und Materie und stellt den grundsätzlichen Zusammenhang zwischen der Dimension der Probe x , der Eindringtiefe s und der Heizleistungsdichte dar.

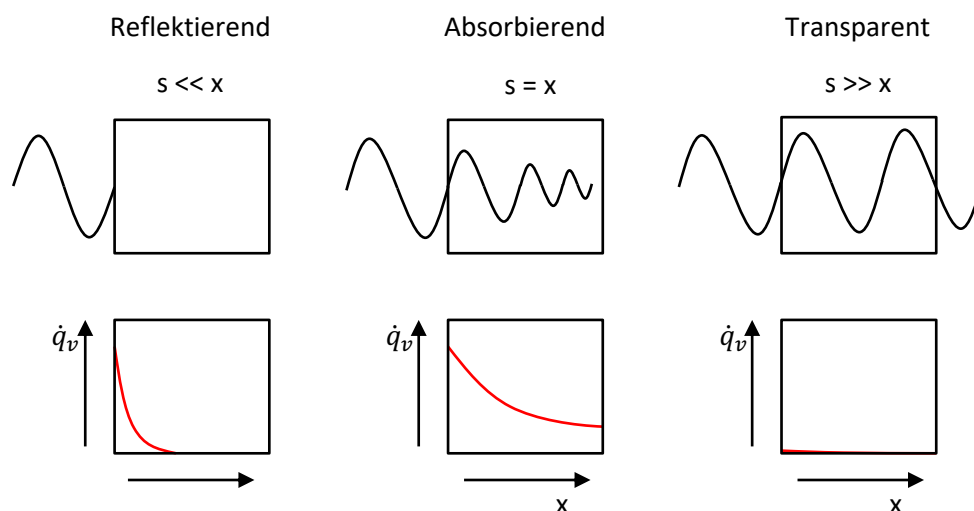


Abbildung 9: Schematische Darstellung der auftretenden Heizleistungsdichte in Abhängigkeit der Eindringtiefe s und der Probengröße x für Mikrowellen reflektierende, absorbierende und transparente Materialien.

Die Eindringtiefe ist definiert als die Strecke, gemessen von der Materialoberfläche, nach der die Leistungsdichte auf den $1/e$ -ten Teil abgenommen hat, da die elektrische Feldstärke ausgehend von der Ausgangsfeldstärke E_0 entlang einer Strecke x gemäß einer e-Funktion abfällt:

$$E = E_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad \text{Gl. 3.12}$$

Die Eindringtiefe ist über das Dämpfungsmaß α definiert als:

$$s = \frac{1}{2\alpha} \quad \text{Gl. 3.13}$$

Bei einem hinreichenden kleinen Verlustwinkel ($\tan \delta \approx 0,1$) lässt sich die Eindringtiefe vereinfacht berechnen zu [64]:

$$s = \frac{\lambda_0}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\epsilon_r'} \cdot \tan \delta} \quad \text{Gl. 3.14}$$

Mit dem für das Gemisch berechneten Verlustwinkel in Tabelle 6 lässt sich die Eindringtiefe nach Gl. 3.14 mit 10,76 cm berechnen. Für eine effiziente Erwärmung sollte der Durchmesser einer zylindrischen Probe bei einseitiger Bestrahlung diesen Wert nicht überschreiten. Bei hinreichender Probengröße x lässt sich, je nach Eigenschaften des Materials, eine vollständige Mikrowellenabsorption erzielen, was zu einer effizienten Erwärmung führt.

Die Eindringtiefe zwischen einem Feststoff und einer Schüttung, ob feinkörnige Rohstoffe oder Pellets, unterscheidet sich kaum. Jedoch führen Kanten und Ecken von Körnern oder Pellets zu partiell höheren Feldstärken, was wiederum zu einer verbesserten Leistungsaufnahme beim Einsatz von körnigen Rohstoffen oder auch Pellets führt. Die absorbierte Mikrowellenleistung ist daher leicht höher als bei einem vergleichbaren Festkörper [83].

Gemäß Gl. 3.10 ist die elektrische Feldstärke maßgeblich für die in Wärme dissipierte Mikrowellenenergie. Das sich im Mikrowellenresonator ausbreitende Mikrowellenfeld ist somit entscheidend für die Heizleistungsdichte. Die Feldverteilung ist abhängig von der Geometrie des Resonators und das Ergebnis sich überlagernder Feldkonfigurationen in Form stehender Wellen. Dabei wird zwischen mono-moden und multi-moden Konzepten unterschieden. Moden sind die unter den gegebenen Randbedingungen schwingungsfähigen Feldkonfigurationen. Diese lassen sich als die ganzzahligen Lösungen m , n und l der Maxwell-Gleichungen in die drei Raumrichtungen x , y und z berechnen.

Elektromagnetische Felder bestehen aus einer elektrischen und einer magnetischen Feldkomponenten. Für die Mikrowellenerwärmung ist die elektrische Komponente von Bedeutung. Damit sich das elektrische Feld entlang der Ausbreitungsrichtung bewegen kann, muss dieses senkrecht zum magnetischen Feld stehen. Daher werden diese Wellen auch Transversal-Elektrische (TE_{mn})-Wellen bezeichnet. Über die Indizes wird die Anzahl der Extremwerte in x -Richtung (m) oder y -Richtung (n) angegeben.

Mikrowellen werden mittels Hohlleiter übertragen. Hierunter versteht man unter anderem rechteckige oder zylindrische Hohlprofile aus leitenden Materialien, deren Abmessungen an das jeweils zu übertragende Frequenzband angepasst sind. Für die hier genutzte Frequenz von 2,455 GHz ist dies ein sogenannter R26-Rechteckhohlleiter (IEC-Standard) für den Frequenzbereich von 2,17 – 3,30 GHz. Mit den Abmessungen von $a = 86,36$ mm (x -Richtung) und $b = 43,18$ mm (y -Richtung) lässt sich zunächst die Cut-Off-Frequenz für die kleinste ausbreitungsfähige Mode berechnen. Sofern die Abmessungen in x -Richtung größer sind als die Abmessungen in y -Richtung ist die kleinste ausbreitungsfähige Mode die TE_{10} -Mode. Diese Mode weist nur einen Extremwert über den Hohlleiterquerschnitt auf (siehe hierzu auch Abbildung 10). Für die Cut-Off-Frequenz der TE_{10} -Mode gilt:

$$f_c|_{10} = \frac{v}{2a} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Die Wellenlänge der TE_{10} -Welle kann dabei über die Seitenlänge a berechnet werden zu (siehe Anhang B):

$$\lambda_{10} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}} = 17,27 \text{ cm} \quad \text{Gl. 3.16}$$

Eine vollständige Schwingung wird dabei durch zwei Maxima charakterisiert. Die Ausbildung einer Hochtemperaturzone erfordert jedoch die Konzentration des elektrischen Feldes, sodass eine Probe bei einseitiger Bestrahlung eine halbe Wellenlänge und somit 8,64 cm nicht überschreiten sollte. Dies ist kleiner als die zuvor berechnete Eindringtiefe von 10,76 cm nach Gl. 3.14.

Gleichzeitig verkürzt sich beim Durchgang der Mikrowelle durch ein Material die Wellenlänge, was auf die geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle im Medium c_M zurückzuführen ist. Diese ist abhängig von der Permittivität des Materials:

$$c_M = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad \text{Gl. 3.17}$$

Da für die Wellenlänge gilt:

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad \text{Gl. 3.18}$$

Verkürzt sich die Wellenlänge im Quarz-Kohle-Gemisch auf rund 7 cm. Damit reduziert sich die Probengröße weiter auf 3,5 cm, was einer halben Wellenlänge entspricht.

Großtechnische Anwendungen zur Trocknung oder in der Lebensmittelindustrie beruhen meist auf multi-moden Anlagenkonzepten. Für die Behandlung großvolumiger Produkte oder großer Mengen werden mehrere Mikrowellenquellen in einer Anlage verbaut. Durch die Überlagerung der einzelnen Wellen und die großen Mikrowellenkammern entstehen multi-mode Anwendungen. Von Vorteil ist, dass sich hiermit beliebige Resonatoren bauen und eine gleichmäßige Erwärmung in einem breiten Mikrowellenfeld ausführen lässt. Die Leistungsdichten sind dann jedoch gering. Für die in der Industrie betrachteten Erwärmungs- oder Trocknungsprozessen mit wenigen hundert Grad ist dies jedoch ausreichend [63].

Demgegenüber finden sich mono-mode Mikrowellen vor allem im Laborbereich zur Untersuchung von Verfahren oder in der Analytik. Während in mono-moden Anlagen sehr hohe Feldstärken erzielt werden können, sind der Skalierung der Kammern enge Grenzen gesetzt. Dies steht hochenergetischen, großtechnischen Anwendungen auf Basis mono-moden Mikrowellen entgegen [63].

Für die Ausbildung einer Hochtemperaturzone innerhalb des Gemisches wie sie die carbothermische Siliziumgewinnung erfordert, kommt jedoch nur ein mono-modes Konzept in Frage. Erst durch eine genaue Kenntnis der Feldverteilung lässt sich das gewünschte Temperaturprofil in der Probe darstellen.

Während für einfache Geometrien eine analytische Lösung der Maxwell-Gleichungen möglich ist, lassen sich komplexe Geometrien häufig nur über numerische Verfahren, z.B. Finite-Elemente-Methoden, lösen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten werden die Berechnung und Visualisierung des Mikrowellenfeldes daher mit der Simulations-Software COMSOL® Multiphysics [84] durchgeführt. Für das elektrische Feld in dem zuvor diskutierten R26-Rechteckhohlleiter folgt daher die in Abbildung 10 mit Hilfe von COMSOL® simulierte und visualisierte elektrische Feldverteilung.

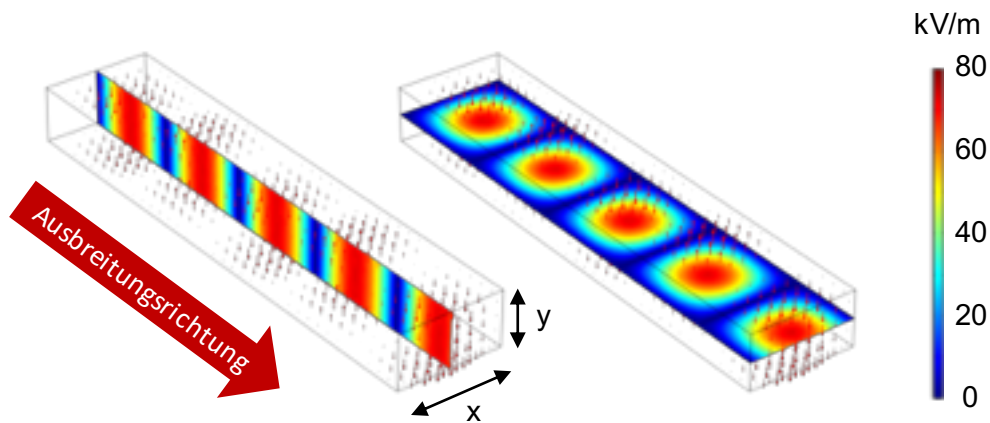


Abbildung 10: Darstellung der elektrischen Feldverteilung der TE_{10} -Mode in einem R26-Rechteckhohlleiter mit einem Querschnitt von 86,36 mm x 43,18 mm und einer Eingangsleistung von 2,25 kW. Die Ausbreitungsrichtung ist senkrecht zur xy-Ebene.

Die in der TE_{10} -Grundmode eines Rechteckhohlleiters geführte Leistung kann durch Integration des Poynting-Vektors \vec{S} über den Hohlleiterquerschnitt A bestimmt werden:

$$\vec{S} = \iint \vec{E} \times \vec{H} dA \quad \text{Gl. 3.19}$$

Der hierbei gefundene Ausdruck lässt sich zur Berechnung der bei einer gegebenen Leistung maximal im Hohlleiter auftretenden Feldstärke $|\hat{E}|$ umstellen zu [63, 64]:

$$|\hat{E}| = \sqrt{\left\{ \frac{4P}{ab} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_0} \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{0,5} \right\}} \quad \text{Gl. 3.20}$$

Darin ist P die Mikrowellenleistung und λ_g die Wellenlänge im Hohlleiter (siehe Anhang B). Dieser Ausdruck ist jedoch nur gültig, wenn der Hohlleiter reflexionsfrei abgeschlossen ist. Aus Gl. 3.20 ergibt sich für eine Leistung von 2,25 kW eine Spitzenfeldstärke von 35 kV/m. Wird der Hohlleiter dagegen mit einem Kurzschluss abgeschlossen, so überlagern sich die vor- und rücklaufenden Wellen. Es kommt zur Ausbildung einer Stehwelle, welche folglich eine maximale Feldstärke von 70 kV/m aufweist. Durch die Einbringung von Material in das Maximum des elektrischen Feldes kann somit eine konstante, hohe elektrische Feldstärke im Material und letztlich Heizleistung erreicht werden.

Anhand multiphysikalischer Simulationen in einem R26-Hohlleiter wird die Feldverteilung und die einhergehende Heizleistungsdichte für die Erwärmung eines Quarz-Kohle-Gemisches beschrieben. Dafür wird in den Hohlleiter einen den Querschnitt füllender Block mit den dielektrischen Eigenschaften eines Quarz-Kohle-Gemischs eingesetzt. Die Blocklänge entlang des Hohlleiters variiert dabei zwischen 1 und 10 cm. Die resultierende, gemittelte Heizleistungsdichte im Reaktionsgemisch ist in Abbildung 11 dargestellt.

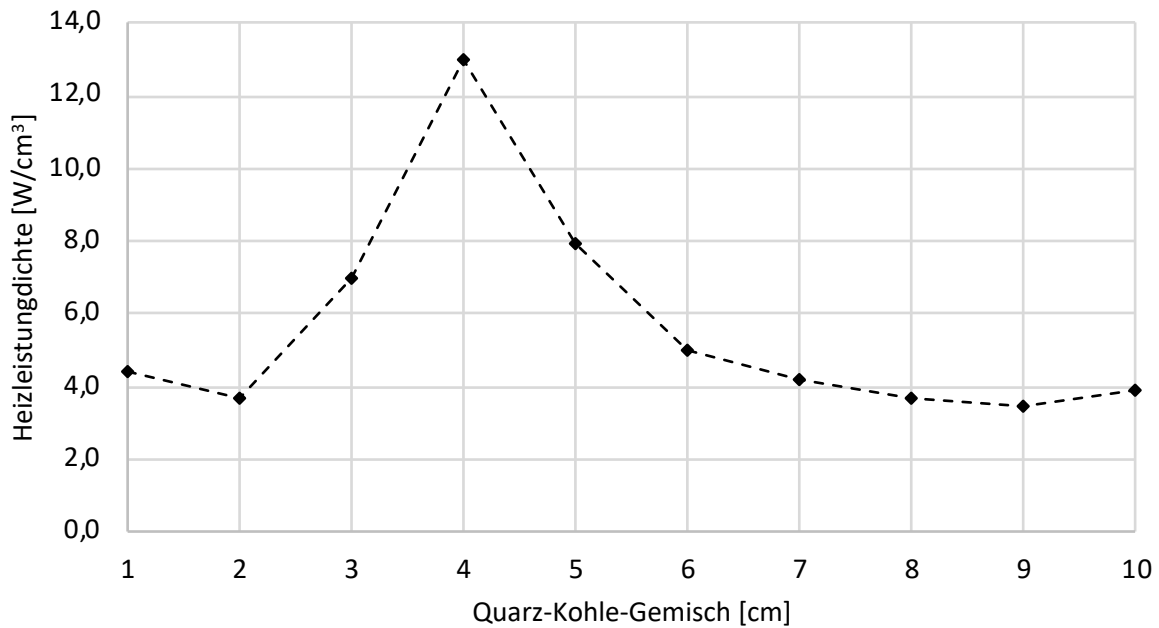


Abbildung 11: Darstellung der Heizleistungsdichte bei Erwärmung eines Reaktionsgemisches aus Quarz und Kohle in einem R26-Rechteckhohlleiter bei einer Mikrowellenleistung von 2,25 kW und variierender Materialdicke zwischen 1 und 10 cm.

Die resultierende Heizleistung liegt im Mittel stets oberhalb der Heizleistungsdichte in einem elektrischen Lichtbogenofen von rund 3 W/cm^3 [85]. Die durch Mikrowellen darstellbare Heizleistungsdichte ist somit größer als die im Lichtbogenofen vorliegende Heizleistungsdichte, was somit zunächst ausreichend sein sollte, um die für die chemischen Reaktionen benötigte Energie zu liefern. Gleichzeitig zeigt sich auch, dass die Heizleistungsdichte bei hinreichend geringer Probengröße ein Maximum von 13 W/cm^3 erreicht. Allerdings sei angemerkt, dass sich diese Werte je nach Tiegelmateriale und Geometrie deutlich verändern können. Zudem ist die Impedanzanpassung der Probe bzw. Last zu berücksichtigen (siehe Kapitel 3.2).

Die Voraussetzungen für die carbothermische Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen lassen sich dabei wie folgt zusammenfassen:

- Wie anhand der dielektrischen Eigenschaften diskutiert, ist ein Gemisch aus Quarz und Kohle, wie es stöchiometrisch für die carbothermische Siliziumgewinnung notwendig ist, ein guter Mikrowellenabsorber und lässt sich effizient mittels Mikrowellen erwärmen.
- Der Vergleich zwischen multi-moden und mono-moden Mikrowellenkonzepten zeigt, dass nur eine mono-mode Mikrowellenkammer die Ausbildung einer Hochtemperaturzone und das für die Siliziumgewinnung notwendige Temperaturprofil erlaubt.
- Um eine möglichst effiziente Erwärmung zu gewährleisten, ist die Probengröße bei einem mono-moden Mikrowellenofen auf eine halbe Wellenlänge zu beschränken. Für das eingesetzte Quarz-Kohle-Gemisch wurde diese zuvor mit rund 3,5 cm berechnet.
- In ersten Simulationen konnte die gemittelte Heizleistungsdichte mit Werten oberhalb von 3 W/cm^3 abgeschätzt werden. Dies entspricht in erster Näherung den Werten im elektrischen Lichtbogenofen.

Die Erreichung der oben beschriebenen Reaktionsbedingungen ist letztlich durch eine geschickte Feldverteilung zu erzielen. Dafür muss zunächst ein Mikrowellenfeld im Inneren des Materials aufgebaut werden, sodass sich eine entsprechende Hochtemperaturzone ausbilden kann. Während der zuvor diskutierte Rechteckhohlleiter die grundsätzliche Möglichkeit für eine solche Feldverteilung bietet,

kommt es durch die hohen Temperaturen im Inneren des Reaktors zu einer enormen Temperaturbelastung der Kammerwand. Dies erfordert eine intensive Wasserkühlung und stellt hohe Anforderungen an die Auswahl der Werkstoffe für eine solche Mikrowellenkammer. Gleichzeitig gehen damit steigende Wärmeverluste einher. Daher wird im Folgenden auf eine zylindrische Mikrowellenkammer zurückgegriffen, die in Ihren Abmaßen über den Rechteckhohlleiter hinausgeht. Damit ist es möglich neben dem eigentlichen Reaktionsraum noch eine entsprechende Wärmeisolation bereitzustellen. Die Größe des Resonators sowie das Einbringen weiterer Materialien, z.B. einer geeigneten Wärmeisolation, führen letztlich jedoch zu komplexen Feldkonfigurationen als Ergebnis der bereits diskutierten, sich überlagernden, stehenden Wellen. Die Visualisierung der Felder erfolgt daher mittels computergestützter Simulationen.

3.2 Aufbau des Mikrowellenofens zur Siliziumgewinnung

Während die Haushaltsmikrowelle im Wesentlichen aus dem eigentlichen Garraum, dem Mikrowellenresonator, und der Mikrowellenquelle, dem Magnetron, besteht, werden in Mikrowellenanlagen für technisch komplexe Anwendungen noch weitere Komponenten verbaut. Neben dem Magnetron mit Stromversorgung und dem Resonator sind dies ein Zirkulator mit angeschlossener Wasserlast und ein Dreischraubentransformator (engl. 3-Stub-Tuner) zur Impedanzanpassung der Kammer. Den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 12.

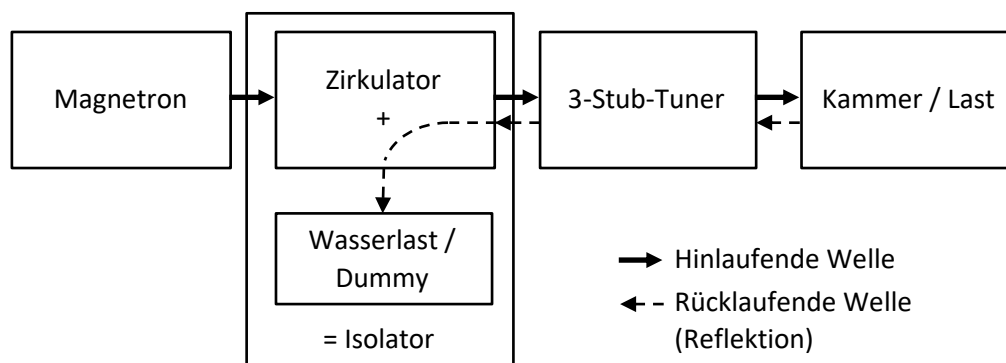


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Mikrowellenofens für industrielle und wissenschaftliche Anwendungen.

Die experimentellen Untersuchungen werden in einem Labormikrowellenofen (Fricke & Mallah Microwave Technology GmbH) mit einer Frequenz von 2,455 GHz und einer Mikrowellenleistung von 6 kW durchgeführt. Als Schutzgas wird die Kammer mit Argon mit einem Volumenstrom von 0,5 l/min gespült. Dadurch kann eine sauerstoffarme Atmosphäre bereitgestellt werden, sodass der eingesetzte Kohlenstoff nicht verbrennt. Ferner werden entstehende Reaktionsgase durch das Schutzgas ausgelesen. Abbildung 13 zeigt den in dieser Arbeit genutzten Mikrowellenofen.

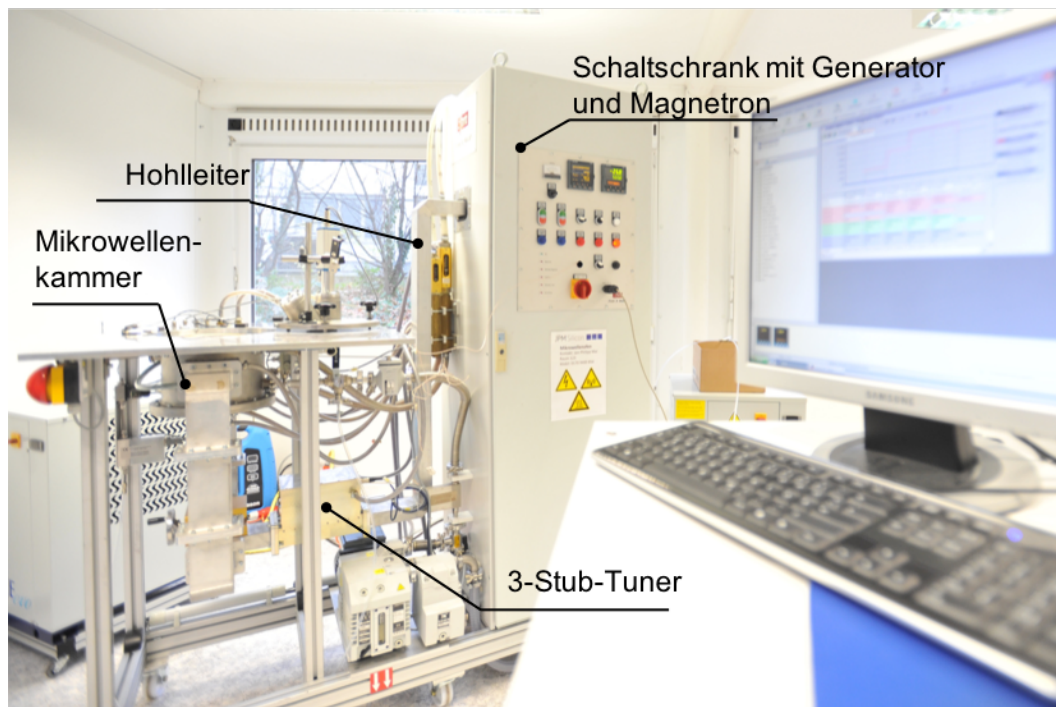


Abbildung 13: Der für die Gewinnung von Silizium genutzte Mikrowellenlaborofen.

Mikrowellen mit der hier genutzten Frequenz von 2,455 GHz werden über ein Magnetron erzeugt. Durch Anlegen einer Heizspannung an der Kathode werden Elektronen emittiert, die durch die anliegende Hochspannung beschleunigt und durch ein Magnetfeld abgelenkt werden. Die dabei emittierte elektromagnetische Strahlung wird über eine Antenne ausgekoppelt. Das resultierende Mikrowellenfeld kann letztlich zur Erwärmung genutzt werden. Die Kühlung des Magnetrons erfolgt bei geringen Leistungen bis 2 kW über eine Luftkühlung. Für höhere Leistungen werden wassergekühlte Magnetrons verwendet. Der Wirkungsgrad moderner Magnetrons beträgt rund 80% [63], wobei das hier verwendete Magnetron lediglich einen Wirkungsgrad von 67% aufweist [86].

Da es sich bei einem Magnetron um einen freilaufenden, d.h. nicht geregelt und somit stabilisierten, Oszillator handelt, emittiert dieses ein breitbandiges Spektrum. Dies ist unter anderem auf die Fertigungstoleranzen, die Betriebsbedingungen aber auch Alterungseffekte zurückzuführen. Das Frequenzband kann sich daher neben dem Alter auch über die Betriebsbedingungen verschieben, was im Prozess zu Fehlanpassungen führt [64].

Neben den zuvor erwähnten Alterungseffekten und Betriebseigenschaften beeinflusst auch die Stromversorgung das Betriebsverhalten des Magnetrons und somit das emittierte Frequenzband. Der Betrieb des Magnetrons erfordert eine Hochspannung, die durch einen Transformator bereitgestellt wird. Hierdurch ist jedoch die Leistungsanpassung träge und die Welligkeit des Anodenstroms hoch. Die Welligkeit resultiert aus der Umwandlung der Wechselspannung in Gleichspannung und führt zu Schwankungen der Gleichspannung. Dabei gilt je kleiner die Welligkeit des Anodenstroms, desto stabiler der Betriebspunkt des Magnetrons. Der Wirkungsgrad der Transformatoren liegt bei rund 99%. Neuere Stromversorgungen nutzen für eine geringe Welligkeit Schaltnetzteile [63]. Aktuell werden Magnetronen als Mikrowellenquellen von Festkörper-Mikrowellenquellen (engl. Solid State Microwave Source) abgelöst. Dabei lösen Transistoren das elektromechanische Magnetron als Mikrowellenquelle ab. Vorteile sind eine längere Lebensdauer, eine reproduzierbare Arbeitsfrequenz und schnelle Anpassung an eine sich verändernde Last. Derzeit sind die verfügbaren Leistungen jedoch auf nur wenige hundert Watt begrenzt [63, 87].

Um das Magnetron bei hohen Leistungen und sensiblen Prozessen vor Beschädigungen zu schützen wird ein Zirkulator mit Wasserlast, zusammen auch als Isolator bezeichnet, eingesetzt. Reflektierte Mikrowellen werden durch den Zirkulator in die angeschlossene Wasserlast umgeleitet und absorbiert. Die Mikrowellenquelle wird vor der rücklaufenden Welle geschützt. Gerade bei einer sich verändernden Last und hohen Leistungen kann eine plötzliche Änderung der Leistungsaufnahme zu hohen reflektierten Leistungen führen, sodass es zu Entladungen, Überschlügen und Überhitzung des Magnetrons und in der Folge zu einer Beschädigung oder Zerstörung desselben kommen kann. Die Messung der reflektierten Mikrowellenleistung erfolgt dabei über Mikrowellendetektoren am Ende der Wasserlast und erlaubt eine Aussage über die Leistungsaufnahme der Probe.

Der Weg zwischen der Mikrowellenquelle und dem Resonator kann beliebig gestaltet werden, wobei die Mikrowellen über Hohlleiter, runde oder eckige Hohlprofile, nahezu verlustfrei in die Mikrowellenkammer übertragen werden. Für die hier gewählte Ausführung der Hohlleiter liegt der berechnete Verlust bei 0,3% der eingestrahlichten Mikrowellenleistung [83].

Die Besonderheit der hier genutzten Mikrowellenkammer liegt in der symmetrischen Einspeisung der Mikrowellen durch zwei gegenüberliegende Hohlleiter, wodurch eine weitestgehend symmetrische Feldverteilung innerhalb der Probe erreicht wird. Dies ermöglicht wiederum eine symmetrische Erwärmung der Probe. Abbildung 14 zeigt den schematischen Aufbau der Mikrowellenkammer und den darin befindlichen Versuchstiegel. Eine detaillierte Erläuterung des Tiegels ist dem folgenden Kapitel 3.3 zu entnehmen.

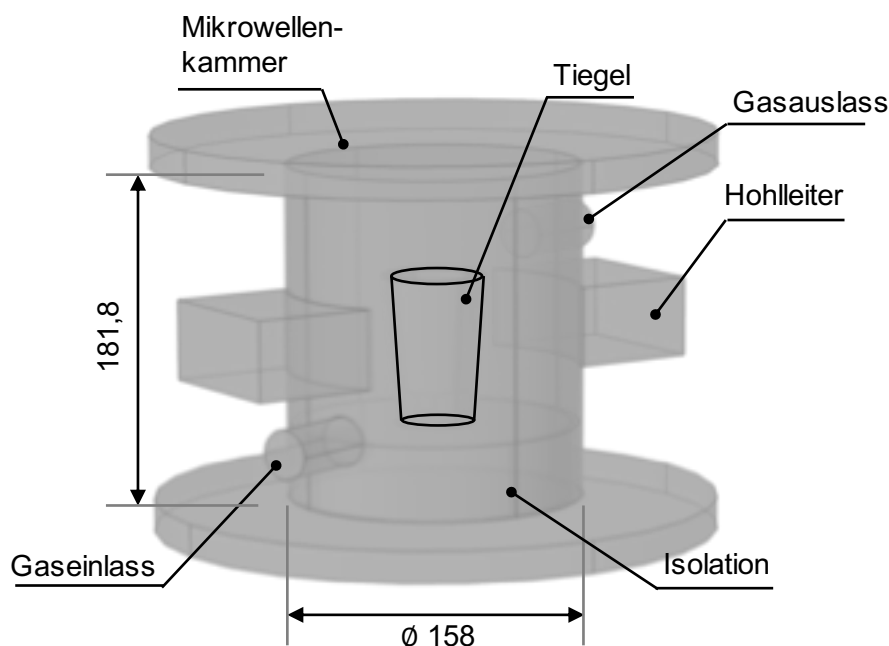


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Mikrowellenkammer mit einem Versuchstiegel und den Innenabmessungen [mm].

Durch die direkte Wechselwirkung der Materialien mit den elektromagnetischen Wellen führt jedoch jede geometrische und materialseitige Änderung zu einer Veränderung der Feldverteilung. Dies gilt für eingesetzte Isolationswerkstoffe, Tiegel oder die Rohstoffe. Die sich ändernde Feldverteilung des hier genutzten Resonators bei unterschiedlicher Beladung zeigt Abbildung 15.

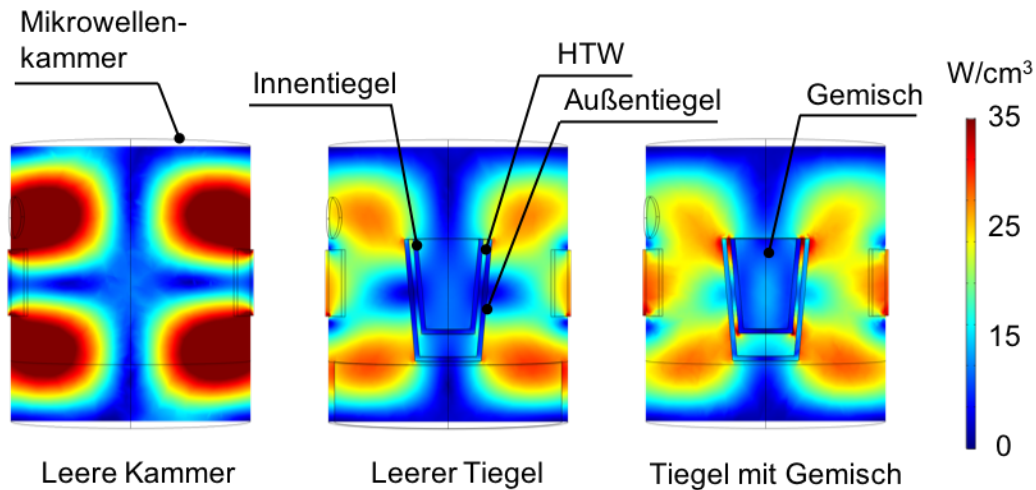


Abbildung 15: Unterschiede in der elektrischen Feldverteilung in der genutzten Laboranlage aufgrund unterschiedlicher Beladung. Dargestellt wird die Feldverteilung in einer leeren Kammer, mit einem leeren Tiegel und schließlich mit einem vollständigen Aufbau.

Die oben gezeigten Simulationen verdeutlichen eine bekannte Herausforderung beim Einsatz von Mikrowellen als Erwärmungsart. Da die Feldverteilung innerhalb der Mikrowellenkammer abhängig von der Beladung der Mikrowellenkammer und den Materialeigenschaften der eingesetzten Materialien ist, erfordert die Auslegung eines entsprechenden Mikrowellenofens stets eine möglichst umfassende Datengrundlage sowohl für die Materialeigenschaften als auch für die geometrischen Abmessungen. Damit sind Mikrowellenöfen stets als Speziallösung für die jeweils gewünschte Anwendung anzusehen.

Für eine effiziente Erwärmung wird die Probe in einem Extremwert des elektrischen Feldes platziert. Dies ist dann einfach umzusetzen, wenn z.B. die Abmessungen der Mikrowellenkammer den Abmessungen der jeweiligen Probe entsprechen. Die Siliziumgewinnung stellt jedoch hohe Anforderungen an den Werkstoff der Kammer. Die Reaktionstemperaturen von bis zu 2.000°C führen zu einer hohen Temperaturbelastung der Kammer und erfordern eine leistungsfähige Wasserkühlung sowie den Einsatz von speziellen Hochtemperaturstählen. Um die thermische Belastung der Mikrowellenkammer zu reduzieren, ist diese daher mit einem Durchmesser von 158 mm deutlich größer als die Probe mit 30-40 mm. Dennoch konnte mit der Kammergeometrie in der Vergangenheit stabile und reproduzierbare Versuchsergebnisse bei verschiedenen Hochtemperaturanwendungen erzielt werden, so dass die Geometrie übernommen wird. Damit sich ein Extremwert des elektrischen Feldes im unteren Teil der Probe ausbilden kann, was die Voraussetzungen für die Ausbildung einer Hochtemperaturzone ist, ist die Probe entsprechend in der Mikrowellenkammer positioniert.

Während sich in einer leeren Mikrowellenkammer eine Feldverteilung an den Seiten der Kammer ausbildet (siehe Abbildung 15), führt der Einsatz eines guten Absorbers zur Ausbildung eines weiteren Extremwerts im unteren Teil der Probe [83]. Für den hier gezeigten Aufbau wird der in Kapitel 3.3 gezeigte Tiegel innerhalb der Mikrowellenkammer auf eine Isolationsplatte mit einer Höhe von 40 mm gestellt, so dass sich ein Extremwert im unteren Teil der Probe ausbildet.

Die Erwärmung eines Materials ist dabei von dessen dielektrischen Eigenschaften abhängig. Diese verändern sich meist in Abhängigkeit der Temperatur, zumal der für die Siliziumgewinnung betrachtete Temperaturbereich annähernd 2.000 K umfasst. Die Anpassung eines Mikrowellensystems lässt sich über die Impedanz als Verhältnis von reflektierter und transmittierter Welle ausdrücken. Diese lässt sich mit der spezifischen Leitfähigkeit σ und der Kreisfrequenz ω sowie der Permeabilität μ und der Permittivität ε berechnen:

$$Z = \sqrt{\frac{i\omega\mu}{\sigma + i\omega\varepsilon}} \quad \text{Gl. 3.21}$$

Die intrinsische Impedanz z wird im Resonator in einer Eingangsgröße z_L transformiert. Die Leistungsanpassung zwischen der Mikrowellenquelle z_0 und der Last z_L bzw. hier der Mikrowellenkammer übernimmt ein 3-Stub-Tuner. Bei dem 3-Stub-Tuner handelt es sich um einen Rechteckhohlleiter mit drei Kupferstäben, deren Länge sich im Hohlleiter verändern lässt. Die variablen Abstimmstifte, die ein reaktives Verhalten aufweisen, transformieren die Lastimpedanz der Kammer auf den Wellenwiderstand des Hohlleiters und führen somit eine Impedanzanpassung durch. Der Hohlleiter ist somit durch die Kammer reflexionsfrei abgeschlossen; die gesamte vorlaufende Leistung wird in der Kammer umgesetzt.

Eine Fehlanpassung mit $z_0 \neq z_L$ kann dabei auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden wie einer ungünstigen Anordnung der Probe im Resonator oder der generellen Gestaltung der Mikrowellenkammer. Doch selbst in einem anfänglich angepassten System kann es durch sich ändernde Stoffeigenschaften des Erwärmungsguts zu einer Fehlanpassung kommen. Eine Fehlanpassung ist jedoch durch eine Vielzahl von Faktoren abhängig, die sowohl die Quelle als auch die Last betreffen können [64]. Technisch erfolgt die Anpassung über die Messung der Eingangsleistung P_{ein} und der reflektierten Leistung P_{refl} , die über den Streuparameter s_{11} ausgedrückt wird, mit:

$$|s_{11}|^2 = \frac{P_{refl}}{P_{ein}} \quad \text{Gl. 3.22}$$

Dabei gilt für den Zusammenhang zwischen der Eingangsimpedanz und der Last:

$$Z_L = Z_0 \cdot \frac{1 - s_{11}}{1 + s_{11}} \quad \text{Gl. 3.23}$$

Die Eingangs- und die reflektierte Leistung können dabei über einen Richtkoppler gemessen und zur Anpassung der Anlage genutzt werden, wobei die reflektierte Leistung minimiert wird. Hiermit kann eine nahezu vollständige Anpassung erreicht werden, sodass der Wirkungsgrad unter Berücksichtigung der ohmschen Verluste in der Kammer bei 99% liegt [63].

Anpassung wird mit anderen Worten dadurch erreicht, dass trotz einer Fehlanpassung der Probe und der damit einhergehenden Teilreflexion einer einfallenden Welle dennoch eine Feldkonstellation zustande kommt, bei der die eingespeiste Wirkleistung im Wesentlichen in der Probe absorbiert wird. Das aufzuheizende Material wird in der Regel nicht an die Feldkonstellation des leeren Hohlraumresonators angepasst sein, sondern es kommt zu einer Teilreflexion der einfallenden Welle. Als Feldkonstellation im Resonator ergibt sich damit wieder eine stehende Welle, die sich von der im leeren Resonator unterscheidet. An der Einkoppelstelle ergibt sich ein verändertes Verhältnis von elektrischem und magnetischen Feld, also eine veränderte Eingangsimpedanz. Der Tuner sorgt nun dafür, dass das Feld mit genau diesem Verhältnis auf die Einkoppelstelle trifft. Damit ist der Eingang des Tuners reflexionsfrei bzw. leistungsangepasst bei einer komplexen Quellenimpedanz. Das Feld an der Probenoberfläche ist nun genau an die stehende Resonatorwelle angepasst, d.h. die Feldkonstellation an der Oberfläche passt genau zur Impedanz der Probe. Es findet damit eine Leistungsanpassung zwischen Mikrowellenquelle und Probe statt, bei der im Tuner und Resonator aber stehende Wellen auftreten. Bei verlustfreien Anpassungsstrukturen ist die Fehlanpassung eine Invariante [88].

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Lastanpassung kann sowohl manuell als auch automatisch erfolgen. Dabei wird anstelle eines manuellen 3-Stub-Tuners eine automatische Abstimmereinheit ver-

wendet. Die Stäbe werden durch Schrittmotoren verändert, sodass kontinuierlich eine optimale Anpassung erzielt wird. In Abhängigkeit der Feldverteilung und Güte der Last kann es jedoch weiterhin zu Fehlanpassung kommen, sodass die Leistungsübertragung nicht auf die Probe, sondern auf Bauteile wie Dichtungen o.ä. erfolgt. Durch eine geeignete Position und Geometrie der Probe kann dieser Effekt jedoch weitestgehend verhindert werden. Den größeren Einfluss besitzt das sich verändernde Frequenzband des Magnetrons. Dieses verändert sich je nach Leistungsbereich, Betriebstemperatur oder Alterungseffekte. Letztlich kann jedoch eine nahezu verlustfreie Übertragung erzielt werden. Der Gesamtwirkungsgrad setzt sich dabei aus Teilwirkungsgraden zusammen, die sich wie in Abbildung 16 gezeigt darstellen lassen.

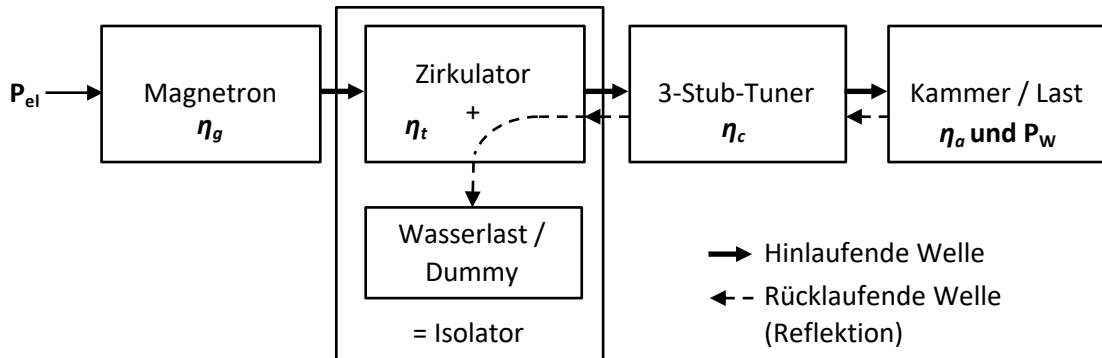


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Mikrowellenofens und die zu berücksichtigen Wirkungsgraden η von der Umwandlung der elektrischen Energie P_{el} für den Betrieb der Mikrowellenquelle bis zu der in Wärme dissipierten Mikrowellenenergie P_w [63].

Dabei gilt für den Gesamtwirkungsgrad η_{total} als Verhältnis aus der elektrischen Eingangsleistung P_{el} und der in Wärme dissipierten Mikrowellenenergie P_w in der Last:

$$\eta_{total} = 100 \cdot \frac{P_w}{P_{el}} = \eta_g \cdot \eta_t \cdot \eta_c \cdot \eta_a \quad \text{Gl. 3.24}$$

Während der erste Wirkungsgrad η_g die durch das Magnetron aus der Hochspannung generierten und damit nutzbare Mikrowellenleistung beschreibt, sind die drei übrigen Wirkungsgrade anwendungs- und anlagenspezifisch. Der zweite Wirkungsgrad η_t berücksichtigt die Übertragungsverluste im Hohlleiter und Isolator. Der dritte Wirkungsgrad η_c beschreibt die Anpassung der Anwendung über den Tuner und somit die einkommende Mikrowellenleistung. Der vierte Wirkungsgrad η_a beschreibt die Umwandlung der einkommenden Mikrowellenleistung in Wärme P_w , wobei die ohmschen Verluste durch Oberflächenströme berücksichtigt werden. In der Theorie ist die Anpassung und die Umwandlung nahezu verlustfrei, so dass vereinfacht gilt:

$$\eta_{total} \approx \eta_g \cdot \eta_t \quad \text{Gl. 3.25}$$

Ein hochwertiges Magnetron besitzt dabei einen Wirkungsgrad von bis zu 80% [63], das hier verwendet kommt auf einen Wirkungsgrad von 67% [86]. Die Übertragungsverluste werden mit rund 5% abgeschätzt, da diese für die betrachtete Geometrie zwischen 3-11% liegen [81, 83]. Damit liegt der Gesamtwirkungsgrad je nach Ausführung zwischen 64-76%. Der Wirkungsgrad des elektrischen Lichtbogenofens wird mit 84% angegeben [89].

Im Gegensatz zu konventionellen Öfen ist im Mikrowellenofen keine unmittelbare Temperaturmessung über das Einbringen von Thermoelementen möglich. Durch das Mikrowellenfeld kommt es in den dünnen, metallischen Elementen zu Induktion von Oberflächenströmen sowie Feldüberhöhungen. Der auftretende Erwärmungseffekt wird somit verstärkt, die gemessene Temperatur ist deutlich höher als

in der übrigen Probe [90, 91]. Abhilfe schafft die Messung der Oberflächentemperatur über Pyrometer. Für die Versuche wird der Anlage ein feste Leistungsprofil vorgegeben, wobei die Oberflächentemperatur als Indikator für den Prozesszustand dient und sich, je nach Versuchszeitpunkt, in einem bestimmten Korridor bewegen sollte. Zusammen mit der gemessenen, reflektierten Leistung ist eine verlässliche Aussage zum Betriebszustand möglich.

Die hier eingesetzte Labormikrowellenanlage besitzt die folgenden Merkmale:

- Betrieb eines wassergekühlten 6-kW-Magnetrons bei einem Frequenzband von 2,455 GHz +/- 50 MHz.
- Die Messung der Oberflächentemperatur der Probe erfolgt mittels eines Spektralpyrometers und dient gemeinsam mit der Messung der eingestrahnten bzw. reflektierten Leistung zur Beschreibung des Betriebszustand der Anlage und zur Erfassung des Prozessverlaufs.
- Der Anlage wird für die Versuche ein festes Profil der Mikrowellenleistung vorgegeben.
- Die Durchführung der Versuche erfolgt unter Argon mit einem Volumenstrom von 0,5 l/min, sodass eine sauerstoffarme Atmosphäre den Abbrand von Kohlenstoff verhindert und gasförmige Reaktionsprodukte wie CO, CO₂ und SiO ausgetragen werden können.

Für die Siliziumgewinnung muss die über das Mikrowellenfeld eingetragene Heizleistung nicht nur die für die Reaktionen benötigte Energie bereitstellen, sondern es muss sich auch das nötige Temperaturprofil ausbilden. Dieses resultiert letztlich aus der Heizleistung infolge der Mikrowellenfeldverteilung und den auftretenden Wärmeverlusten. Letztere sind wiederum system- und werkstoffabhängig und werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.3 Werkstoffe für den Einsatz im Mikrowellenofen

Das Reaktionsgemisch wird letztlich nicht frei in den Mikrowellenofen gegeben, sondern befindet sich in einem Tiegel. Neben thermischen und chemischen Anforderungen stellt die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen zusätzliche Anforderungen an geeignete Werkstoffe für einen Tiegel. In der industriellen Siliziumgewinnung werden die dort genutzten Lichtbogenöfen mit Graphit, Siliziumcarbid und Feuerfeststeinen ausgekleidet [13]. Hochreine Lichtbogenöfen wie in den beschriebenen Projekten zur Direktreduktion in Kapitel 2.3.2, sind fast ausschließlich aus Elektrographit aufgebaut [6, 7]. Außerdem trägt das Reaktionsgemisch selbst zur Wärmeisolation bei und schirmt das Silizium gegenüber den aus den Ofenwerkstoffen eindringend Verunreinigungen ab, da das Reaktionsgemisch am Rand des Ofens, z.B. bei hinreichender Ofengröße, nicht oder nur zu einem geringen Teil reagiert [92]. Graphit und Siliziumcarbid sind jedoch gute Mikrowellenabsorber. Tiegel aus diesen Materialien heizen sich im Mikrowellenfeld stark auf, das Mikrowellenfeld wird geschwächt. Die Ausbildung einer Hochtemperaturzone im Inneren des Materials ist somit nicht mehr möglich. Der Einsatz von Feuerfeststeinen, die üblicherweise aus Oxiden oder Silikaten bestehen, ist nur bei geringen Temperaturen und unter nicht-reduzierenden Bedingungen möglich. Daher beginnt die Auswahl geeigneter Werkstoffe für das Mikrowellenverfahren mit einer generellen Auseinandersetzung mit einsetzbaren Werkstoffen. Geeignete Werkstoffe sind z.B. Keramiken, die im Wesentlichen feste, anorganische Verbindungen wie Oxide oder Nitride sind. Diese müssen einer Vielzahl von Anforderungen gerecht werden, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

- Mikrowelleneigenschaften:
 - Geringer Verlustwinkel
 - Niedrige Permittivität
- Wärmetechnische Eigenschaften:
 - Hohe thermische Beständigkeit von bis zu 2.000°C

- Geringe Wärmeleitfähigkeit
- Chemische Eigenschaften:
 - Chemische Beständigkeit gegenüber dem reduzierenden Reaktionssystem Si-O-C
 - Kontaminationsarmer Werkstoff

Die Unterteilung von Industriekeramiken erfolgt in Oxid- und Nicht-Oxid-Keramiken sowie Silikat- und Piezo-Keramiken, wobei letztere in der hier betrachteten Anwendung keine Rolle spielen [93]. Abbildung 17 zeigt eine Übersicht der betrachteten Keramiken.

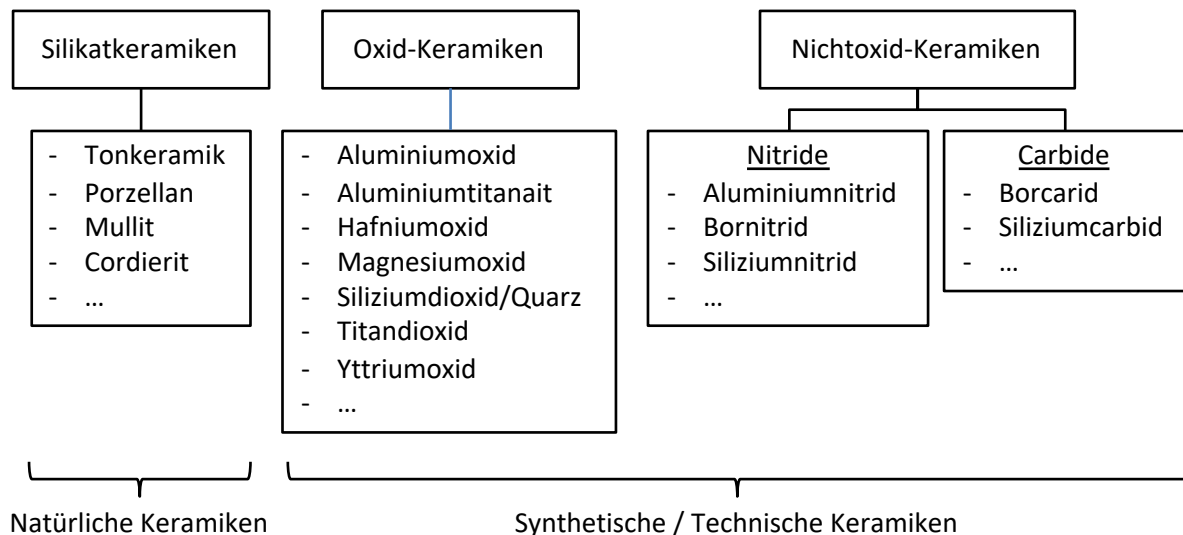


Abbildung 17: Klassifizierung der untersuchten Industriekeramiken [93].

Für die Schaffung eines hochreinen Reaktionsraums scheiden jedoch Silikat-Keramiken, die im Wesentlichen natürlichen Ursprungs sind, aufgrund der damit verbundenen geringen Reinheit aus. Diese finden jedoch Verwendung als Isolationsmaterialien. Eine weitere Eingrenzung des Werkstoffbereichs geschieht unter Berücksichtigung der wärmetechnischen Auslegung. Dafür wird das System ausgehend von einem Tiegel mit dem Quarz-Kohle-Gemisch betrachtet. Die ersten Versuche werden in Quarztiegeln (Q100, Gieß- Technische- Sonderkeramik GmbH & Co. KG) durchgeführt wie sie industriell in der Kristallisation von Silizium für Solarzellen eingesetzt werden. Da Quarztiegel zwar kurzzeitig mehr 1.800°C aushalten, jedoch dauerhaft nur bis zu 1.130°C eingesetzt werden können, ist mit einer Erweichung der Tiegel bei höheren Temperaturen zu rechnen und bei den hier betrachteten Reaktionstemperaturen von bis zu 2.000°C ist ein Schmelzen und eine Reaktion des Tiegels zu erwarten. Daher besteht der Aufbau aus zwei ineinander stehenden Quarztiegeln wobei der entstehende Hohlraum mit Hochtemperatur-Isolationswolle (Duofelt 1600/140, Duotherm Stark Isoliersysteme GmbH & Co. KG) gefüllt. Den schematischen Aufbau sowie die Hauptmaße der Tiegel zeigt Abbildung 18.

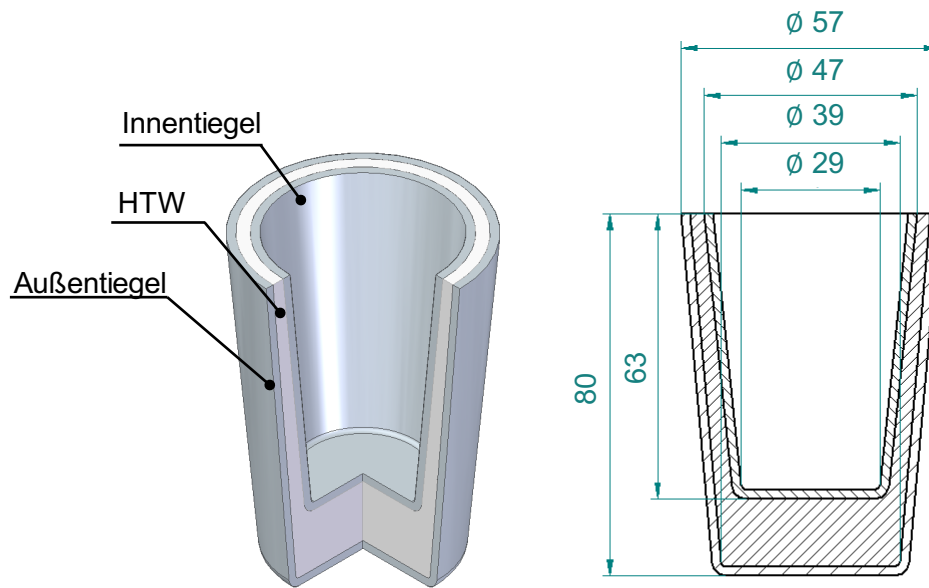


Abbildung 18: 3D- und 2D-Schnittansicht mit Hauptabmessungen [mm] der genutzten Tiegel. Der Aufbau besteht aus konischen Quarztiegeln mit einer Wandstärke von 2 mm. Zwischen den Tiegeln befindet sich Hochtemperaturwolle (HTW) als Isolation.

Der Tiegel entspricht mit einem Innendurchmesser zwischen 30-40 mm der zuvor berechneten halben Wellenlänge innerhalb des Reaktionsgemisches (siehe Kapitel 3.1).

Für die ersten Versuche wird feinkörniger Quarz der Firma Euroquarz und als SiO_2 -Quelle verwendet und Buchenholzkohle der Firma Pro Fagus als Reduktionsmittel. Ein Gemisch aus 15 g Quarz und 7,5 g Holzkohle wird hierbei im Mikrowellenofen erwärmt. Für eine genauere Beschreibung der Versuche und Materialien sei auf Kapitel 3.4 und die detaillierten Untersuchungen in Kapitel 4 verwiesen.

Wie erwartet kommt es zu einem Erweichen, Schmelzen und teilweisen Reagieren des Innentiegels I im Laufe des Versuchs. Jedoch lässt sich hier unter Einwirkung des Mikrowellenfeldes Silizium herstellen. Abbildung 19 zeigt das im Innentiegel entstandene Silizium.

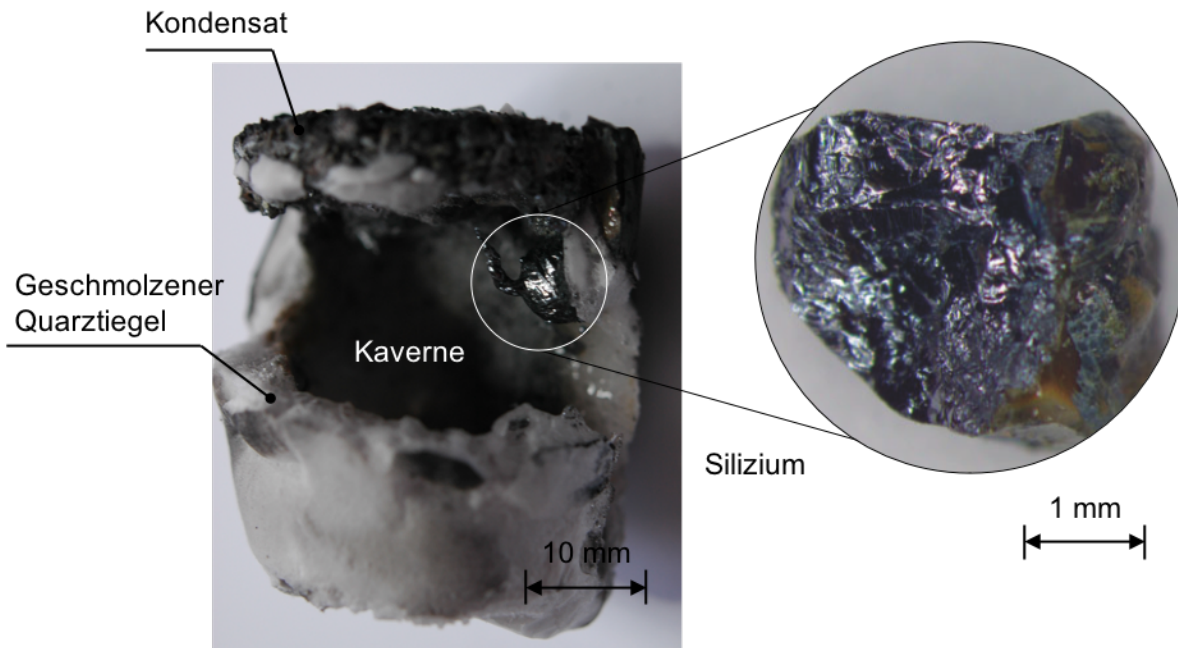


Abbildung 19: Freie Siliziumphase an der Innenwand des geschmolzenen Innentiegels. Vergrößert dargestellt der Siliziumklumpen zur Analyse mit Anhaftungen geschmolzenen Quarzes an der rechten Seite.

Damit genügt der Aufbau thermodynamisch den Anforderungen an die Siliziumgewinnung. Die fehlende Dauerfestigkeit und die Reaktionsfähigkeit des Quarztiegels stehen einer weiteren Verwendung entgegen. Für das System zeigt sich jedoch, dass der gewählte Aufbau des Versuchs die wärmetechnischen Anforderungen erfüllt.

Durch das reaktive Stoffsystem mit seinen stark reduzierenden Eigenschaften sind Oxid-Keramiken zudem ebenfalls nicht nutzbar, was eine Betrachtung des Ellingham-Diagramms für Oxide zeigt [13]. Einzig Calciumoxid ist rein theoretisch in der Lage den reduzierenden Bedingungen des chemischen Systems standzuhalten. Nitride und Carbide als Keramiken sowie Graphit sind hingegen in der Lage dem Reaktionssystem unter bestimmten Bedingungen standzuhalten, wobei kohlenstoffbasierte Werkstoffe, wie bereits erwähnt, eine hohe Mikrowellenabsorption aufweisen. Das Ellingham-Diagramm mit den für die Siliziumgewinnung relevanten Oxiden und Nitriden ist dem Anhang A zu entnehmen.

Da für den weiteren Aufbau lediglich der Innentiegel ausgetauscht werden soll, muss der ausgewählte Werkstoff somit den obigen Werten hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit entsprechen. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die ausgewählten und erprobten Keramiken für den Innentiegel

Tabelle 7: Betrachtete Werkstoffe und deren wichtigsten Eigenschaften [94].

Werkstoff	Schmelzpunkt [°C]	Einsatztemperatur [°C]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Reinheit [%]	Permittivität ϵ_r' [-]	Verlustwinkel $\tan \delta$ [-]
Quarz (SiO ₂) [95]	1.713	1.150 (kurzzeitig 1.800)	0,48	> 99	3,3	1,59x10 ⁻¹
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) [96–98]	2.054	1.900	25 (100°C) 7 (1.000°C)	> 99,7	8,9	4,49x10 ⁻⁴
Yttriumoxid (Y ₂ O ₃) [98–101]	2.439	1.800 (2.200 Schutzgas)	14 (100°C) 3 (1.000°C)	99,9	11,1	1,08x10 ⁻⁴
Zirkonoxid (Y-Stabilisiert) (Y-)ZrO ₂ [98, 102, 103]	2.710	1.000	2	99,5	38	3,29x10 ⁻³
Bornitrid (BN) [104–106]	2.967	900 (2.300 Ar- gon)	1,5-65	> 99	3,1	2,51x10 ⁻³
Aluminiumnitrid (AlN) [99]	3.000	1.650	140		8,5	3x10 ⁻³
Siliziumnitrid (Si ₃ N ₄) [107]	1.900	1.500	27	k.A.	8,9	2,34x10 ⁻³
Siliziumcarbid (SiC) [76]	2.830	1.800	100	k.A.	10,5	1,05
Graphit [108, 109]	3.825	2.800 (Schutzgas)	90-145	> 99,98	4,2	2,62x10 ⁻²
Hochtemperatur- wolle (HTW) [110]	1.850	1.600	0,24 (1.000°C) 0,40 (1.400°C)	99	1,3	2,34 x10 ⁻⁴
Mullit [110]		1.750	0,1 (500°C) 0,16 (1.100°C)	k.A.		

Für die Erprobung der Keramiken wird jeweils der Innentiegel wie in Abbildung 18 gezeigt ausgetauscht. Der Einsatz der Oxidkeramiken führt vor allem aufgrund der fehlenden, chemischen Beständigkeit sowie der Temperaturwechselbeständigkeit und des Thermoschockverhaltens nicht zum Erfolg. Dabei springen alle eingesetzten Oxidtiegel bis auf Quarz mehrfach, was zu Ausgasungen und Versuchsabbrüchen führt. Zwar finden sich in einem Aluminiumoxidthiegel trotz dessen Zerstörung Spuren von Silizium, jedoch wird auch der Tiegel punktuell zu Aluminium reduziert. Die thermische und chemische Beständigkeit ist nicht ausreichend. Auch das getestete Yttriumoxid eignet sich trotz seiner Hochtemperatureigenschaften nicht und reagiert vollständig mit dem Reaktionsgemisch.

Während Bornitrid als Standardmaterial sehr gute Einsatzeigenschaften zeigt, springt Aluminiumnitrid frühzeitig und zeigt damit das schon bei den Oxiden beobachtete Verhalten. Der Einsatz von Siliziumnitrid ist nur bedingt erfolgreich. So kann in Tiegeln aus Siliziumnitrid und Bornitrid erfolgreich Silizium produziert werden. Die Wandstärke des Siliziumnitrids wird im Laufe des Versuchs sehr dünn, sodass sich der Tiegel nicht zur Mehrfachnutzung oder einem Dauerbetrieb eignet. Zudem zeigen Siliziumnitrid und Aluminiumnitrid eine sehr schlechte Anpassung, was zu starken Störungen des Prozesses führt und immer wieder zu Versuchsabbrüchen.

Lediglich Bornitrid-Keramiken weisen hinsichtlich ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit geeignete Eigenschaften auf. Dabei ist vor allem eine geringe Wärmeleitfähigkeit wichtig für ein möglichst energieeffizientes Verfahren. Dies gilt nicht nur für die durch Wärmeleitung auftretende Wärmeverluste, sondern auch für die an der Tiegelaußenwand auftretenden Strahlungsverluste. Eine geringe Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmateri als führt letztlich zu einer geringeren Auswandtemperatur und somit geringeren Strahlungsverlusten. Dies ist insbesondere deshalb von Bedeutung, da die Strahlungsleistung eines Körpers nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz u.a. von der vierten Potenz der Temperatur abhängt (siehe Kapitel 4.1.1 bzw. Gl. 4.4). Eine Besonderheit ist die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit von Bornitrid bei hohen Temperaturen. So sinkt die Wärmeleitfähigkeit der Bornitrid-Tiegel von 49 W/mK [104] bei Raumtemperatur auf weniger als 3,8 W/mK oberhalb der Reaktionstemperatur von 1.820°C [111]. Die Wärmeleitfähigkeit der Tiegel aus Quarz wurden, ausgehend von Messungen an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig, extrapoliert [112]. Die Wärmeleitfähigkeit steigt von 0,48 W/mK bei Raumtemperatur auf 1,8 W/mK beim Schmelzpunkt des Quarzes von 1.713°C. Den direkten Vergleich des temperaturabhängigen Verlaufs der Wärmeleitfähigkeit zwischen Quarzglas und Bornitrid zeigt Abbildung 20, wobei die Verläufe für einen Temperaturbereich bis 2.000°C extrapoliert wurden.

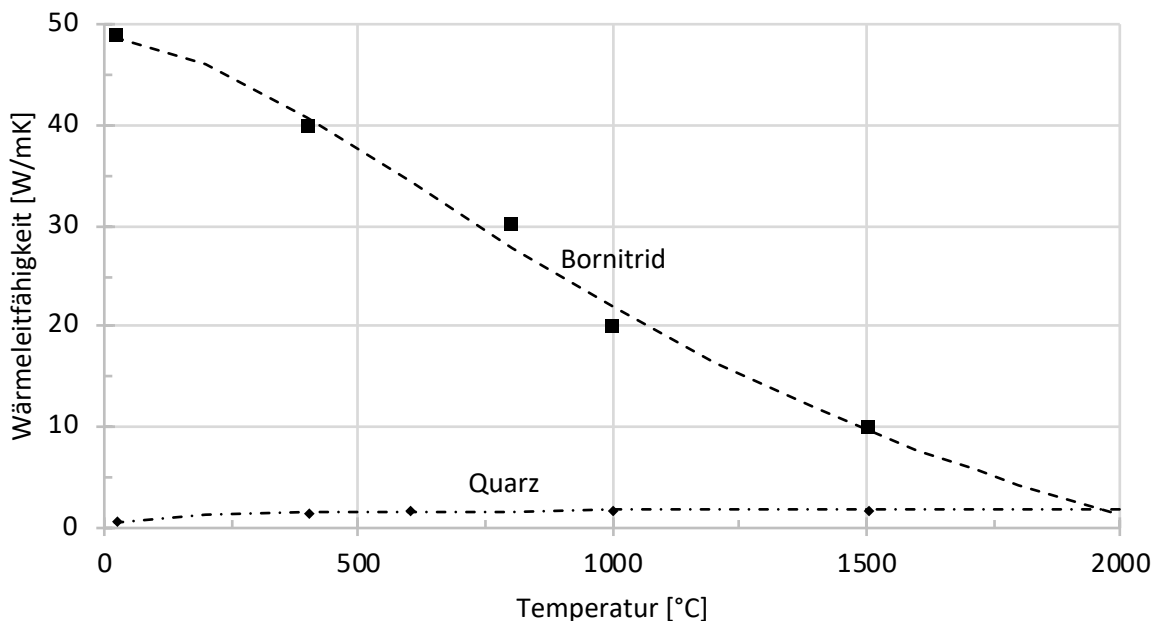


Abbildung 20: Bis 2.000°C extrapolierter, temperaturabhängiger Verlauf der Wärmeleitfähigkeit für Quarz und Bornitrid [111].

Auch wenn die Extrapolation mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, ist davon auszugehen, dass sich die Wärmeleitfähigkeit von Bornitrid und Quarz im Temperaturbereich oberhalb von 1.950°C äh-

neln und im Bereich von 3-4 W/mK liegt. Es ist daher davon auszugehen, dass sich in beiden Versuchsaufbauten ein vergleichbares Temperaturprofil ausbildet. Experimentell kann dies durch den Austausch des inneren Quarztiegels gegen einen Bornitrid-Tiegel bestätigt werden. Auch hier ist eine erfolgreiche Gewinnung von Silizium möglich. Damit eignet sich Bornitrid aus thermodynamischer Sicht, trotz seiner guten Wärmeleitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen, als Werkstoff für das hier betrachtete Verfahren.

Siliziumcarbid und Kohlenstoff sind, wie auch Quarz, Reaktionspartner im System der Siliziumgewinnung. Dennoch werden diese zur Auskleidung der Lichtbogenöfen in der industriellen Gewinnung von Silizium genutzt. Grund hierfür ist die geringe Reaktivität der Werkstoffe in Abhängigkeit von deren Oberflächenbeschaffenheit und Porosität. Bei geringer Porosität kommt es nur zu einer sehr langsamen Reaktion des eingesetzten Graphits, wobei sich eine passivierende Siliziumcarbid-Schicht bildet [113]. Ähnlich der SiO-Reaktivität des zur Siliziumgewinnung eingesetzten Kohlenstoffs kann eine geringe SiO-Reaktivität z.B. durch eine besonders hohe Dichte des Werkstoffs erzielt werden. Der Einsatz von Siliziumcarbid- oder Graphittiegeln führt zwar zu hohen Temperaturen des Tiegels selbst und somit im Randbereich der Probe, jedoch kommt es nicht zu einer Reaktion der Edukte. Damit scheint die Temperatur im Kern der Probe unterhalb der notwendigen Reaktionstemperatur zu liegen. Ferner beeinflusst die Erwärmung des Tiegels die Temperaturverteilung, was der Bildung der gewünschten Hochtemperaturzone im Inneren der Probe entgegensteht. Abbildung 21 vergleicht die dissipierte Mikrowellenleistungsdichte beim Einsatz von Innentiegeln aus Quarz, Bornitrid und Siliziumcarbid.

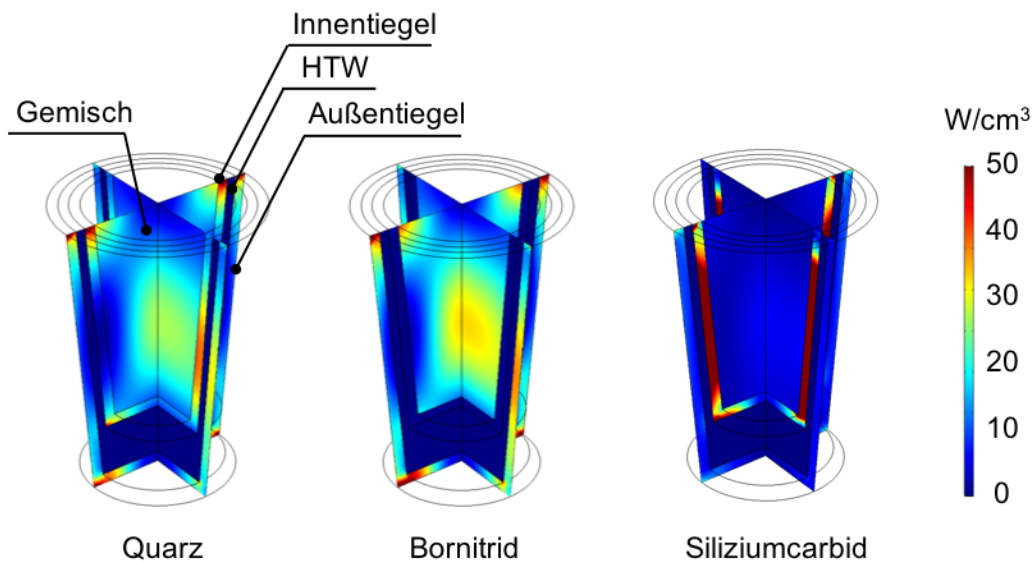


Abbildung 21: Elektrische Feldverteilung bei Nutzung eines Innentiegels aus Quarz, Bornitrid oder Siliziumcarbid.

Während sich bei Quarz- und Bornitrid-Tiegeln ein deutliches Maximum innerhalb des Reaktionsgemisches ausbildet, ist dieses bei Siliziumcarbid nur schwach ausgeprägt. Die gemittelte Heizleistungsdichte liegt mit $3,3 \text{ W/cm}^3$ rund 78% unter der Heizleistungsdichte beim Einsatz von Quarztiegeln ($14,8 \text{ W/cm}^3$) und 82% unter der Heizleistungsdichte beim Einsatz von Bornitrid-Tiegeln (18 W/cm^3). Zudem zeigt der Vergleich zwischen Quarz und Bornitrid zwar eine ähnliche Verteilung der Heizleistungsdichte, absolut betrachtet ist diese im Bornitrid um ein Vielfaches größer als die bei Quarz. Der Einsatz von Bornitrid-Tiegel wirkt sich demnach vorteilhaft auf den Energieeintrag ins Reaktionssystem aus. Die Permittivität des Bornitrids führt in dem hier gezeigten Aufbau zu höheren Feldstärken im Reaktionsgemisch und somit einer höheren Heizleistung.

Neben einem geringeren Energieeintrag in das Reaktionsgemisch beim Einsatz von Siliziumcarbid-Tiegeln kehrt sich jedoch das Profil der Heizleistung um. Dabei tritt das Maximum nicht mehr im Kern der Probe auf, sondern im Innentiegel selbst. Der primäre Wärmeeintrag erfolgt somit über den Siliziumcarbid-Tiegel als Wärmequelle. Dies hat zur Folge, dass sich nicht mehr das gewünschte Temperaturprofil mit der höchsten Temperatur im Kern der Probe einstellt. Treten die höchsten Temperaturen am Rand des Tiegels auf, kann das sich bildende Siliziummonoxid nicht mehr im oberen Bereich des Tiegels kondensieren, sondern entlang der Tiegelinnenwand entweichen. Eine Siliziumgewinnung ist somit nicht mehr möglich. Das Ergebnis ist dabei in hohem Maße abhängig von der Permittivität des eingesetzten Siliziumcarbids. Die in den Versuchen verwendeten Tiegel haben dabei das Ergebnis der Simulation bestätigt, so dass kein Silizium gewonnen werden konnte. Die Simulation mit weiteren Literaturwerten [77] für die Permittivität von Siliziumcarbid zeigt jedoch, dass sich hiermit eine mit Quarz- oder Bornitrid-Tiegeln vergleichbare Erwärmung erzielen lässt. Abbildung 22 verdeutlicht diesen Effekt durch einen Vergleich der drei eingesetzten Werkstoffe sowie den Literaturwerten für Siliziumcarbid.

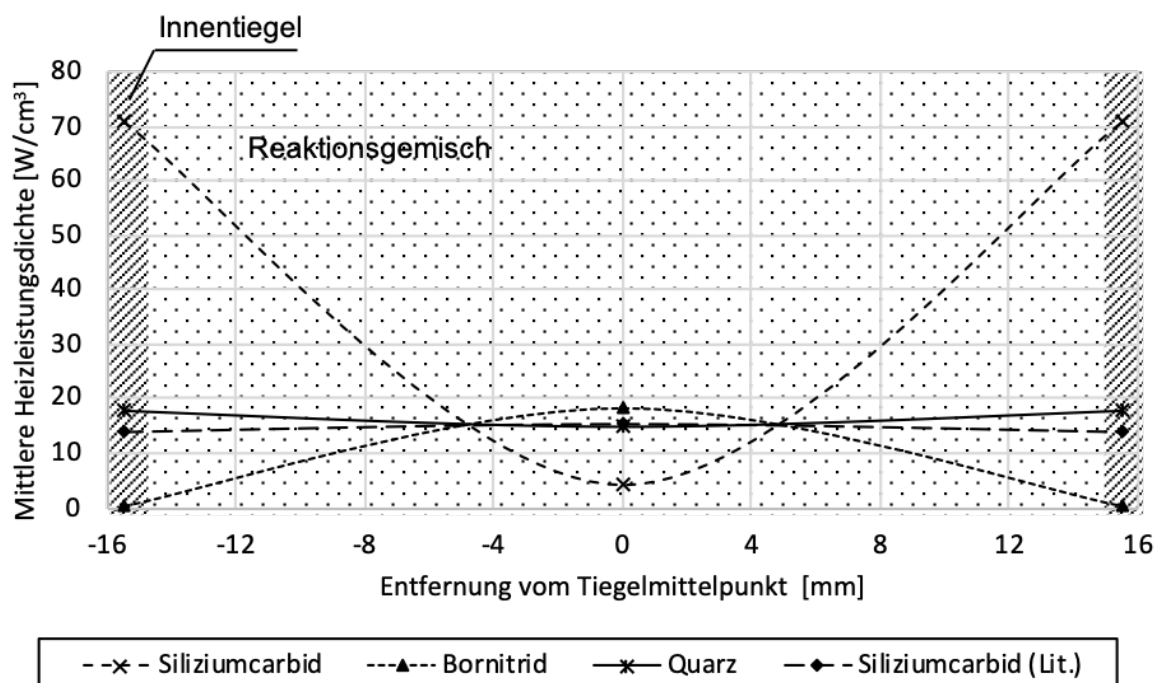


Abbildung 22: Mittlere Heizleistungsdichte beim Einsatz unterschiedlicher Tiegelwerkstoffe entlang einer horizontalen Schnittebenen durch den Tiegel.

Die Permittivität von Siliziumcarbid ist abhängig von der kristallinen Struktur des Materials [114], welche wiederum das Ergebnis des jeweiligen Herstellungsprozesses ist [115]. Siliziumcarbid tritt dabei in kubischer, hexagonaler und rhomboedrischer Form auf. Technisch sind nur die ersten beiden Formen relevant. Dabei weist hexagonales Siliziumcarbid verglichen mit kubischem Siliziumcarbid eine deutlich niedrigere Permittivität auf. Die Auswahl geeigneter Siliziumcarbid-Keramiken ist daher abhängig von der Kenntnis der verwendenden Rohstoffe zur Herstellung der Tiegel und der genutzten Fertigungsverfahren.

Neben der thermischen und chemischen Stabilität sowie Einsatzfähigkeit der Werkstoffe im Mikrowellenofen ist weiterhin deren chemische Qualität entscheidend für den weiteren Einsatz. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf den elektrisch aktiven Verunreinigungen wie Bor und Phosphor. Im Ge-

gensatz zu den übrigen Elementen sind diese nur begrenzt oder unter hohem Aufwand aus dem gewonnenen Silizium zu entfernen. Obwohl sich Bornitrid aus thermodynamischer Sicht als geeignetes Material erweist, scheidet dieses aus qualitativer Sicht aus. Um jedoch die guten thermischen und Mikrowellen-Eigenschaften des Bornitrids nutzen zu können, werden verschiedene Beschichtungs- bzw. Werkstoffsysteme erprobt.

Ein Ansatz ist die Beschichtung des Bornitrids mit einem reaktionsträgen Siliziumcarbid. Ein Weg auch kohlenstoffbasierte Werkstoffe trotz ihrer hohen Mikrowellenabsorption für das hier betrachtete Verfahren zu verwenden, liegt in der Aufbringung dünner Schichten bzw. Fertigung dünnwandiger Bauteile. Eine theoretische Betrachtung dieses Ansatzes zeigt die Simulation der elektrischen Feldverteilung bei Einsatz eines Bornitrid-Tiegels, eines Tiegels aus Siliziumcarbid und eines Tiegelsystems mit einer 1 mm dünnen Schicht Siliziumcarbid auf Bornitrid als Trägermaterial. Die Bornitridschicht verhindert dabei den direkten Kontakt zwischen Siliziumcarbid und der HTW, da beide Materialien ansonsten miteinander reagieren. Die gemittelten Heizleistungsdichten für die verschiedenen Konzepte sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Mittlere Heizleistungsdichte im Reaktionsgemisch und Siliziumcarbid-Tiegel beim Einsatz von Tiegeln aus Bornitrid, Siliziumcarbid und einer Kombination.

Mittlere Heizleistungsdichte [W/cm³]	Bornitrid	Siliziumcarbid	BN/SiC
im Reaktionsgemisch	21	11	19
im Siliziumcarbid	-	7	15

Während sich bei einem reinen Siliziumcarbid -Tiegel zwar das gewünschte Profil der Heizleistung einstellt, ist die gemittelte Heizleistung im Reaktionsgemisch gegenüber dem reinen Bornitrid-Tiegel um rund 43% reduziert. Bei einer dünnen Siliziumcarbid-Schicht fällt die Leistung um lediglich 10% ab, während das gewünschte Profil der Heizleistung erhalten bleibt.

Um diesen Effekt auch im Experiment überprüfen zu können, wurde daher in ersten Versuchen die Aufbringung einer dünnen Graphitschicht auf einem Bornitridtiegel erprobt. Hierzu wird Graphitlack (Marke Graphit 33) der Firma CRC Industries mehrfach auf einen Bornitrid-Tiegel aufgetragen. In dem beschichteten Tiegel konnte dann erfolgreich Silizium produziert werden, jedoch war die aufgetragene Schicht hiernach nicht mehr vorhanden, sodass es zur Kontamination mit Bor kommt. Dennoch scheint das Konzept erfolgversprechend, sofern die eingesetzte Siliziumcarbidschicht dünn genug ist, um einen Großteil der Mikrowellenleistung in das Reaktionsgemisch eindringen zu lassen, jedoch dick genug, um nicht vollständig zu reagieren.

Da die Feldverteilung jedoch immer das Ergebnis eines komplexen Zusammenspiels aus unterschiedlichen Materialien ist, stellt sich bei hinreichend kleiner Probengröße von maximal 2 cm erst mit zunehmender Dicke der Siliziumcarbid-Schicht der gewünschte Effekt ein. Wie aus Abbildung 23 ersichtlich sinkt bei einer Schichtdicke von 3 mm die mittlere Heizleistungsdichte in der Schicht unter die des Gemisches. Die Erwärmung erfolgt somit primär im Gemisch, das für die Siliziumgewinnung notwendige Temperaturprofil kann sich ausbilden.

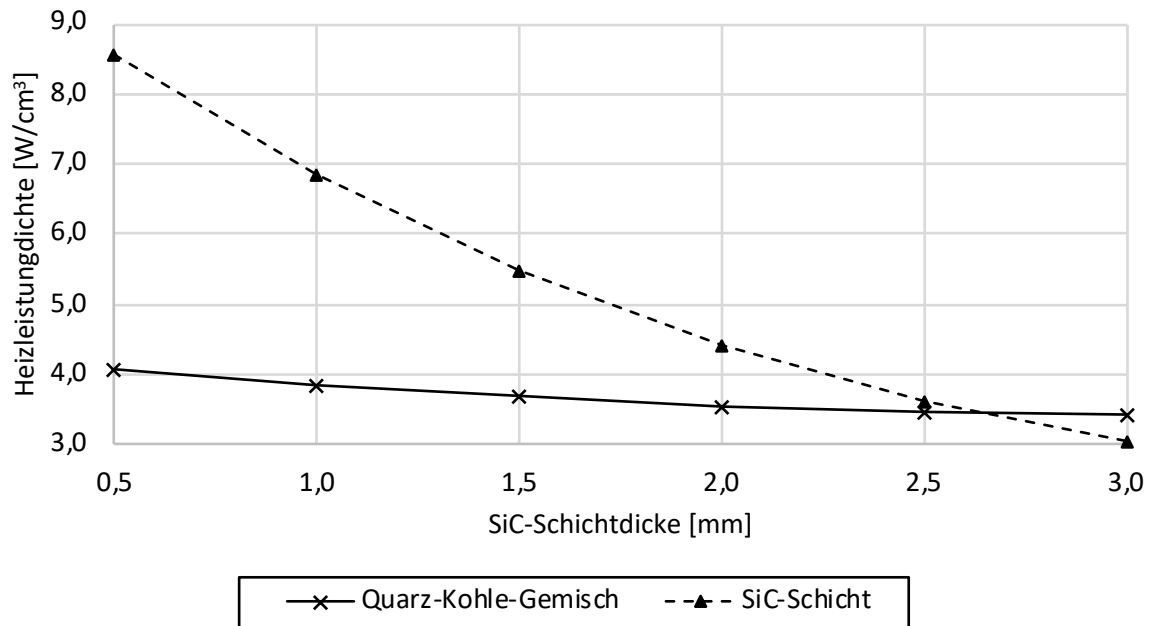


Abbildung 23: Mittlere Heizleistungsdichte in einer Beispielsimulation für die Erwärmung eines 1 cm dicken Blocks aus einem Quarz-Kohle-Gemisch bei variierender Schichtdicke des Siliziumcarbids.

Zwar kann sich somit das gewünschte Heizleistungsprofil ausbilden, die Heizleistungsdichte ist jedoch mit $3,1 \text{ W/cm}^3$ im Vergleich mit den Werten beim Einsatz von Quarz- oder Bornitrid-Tiegeln weiterhin sehr gering. Es ist daher davon auszugehen, dass eine geeignete Kombination der Siliziumcarbid-Schichtdicke und Tiegelgeometrie den direkten Kontakt mit Bor unterbindet und gleichzeitig eine ausreichende Erwärmung des Reaktionsgemisches ermöglicht.

Bisher ist keine Keramik bekannt, die alle hier gestellten Anforderungen erfüllt. Der Einsatz von Bornitrid führt zu einer unerwünschten Kontamination des Siliziums, die fehlende Mikrowellentransparenz des Siliziumcarbids verhindert u.a. die Ausbildung des benötigten Temperaturprofils. Auch wenn die bisher erprobten Werkstoffe in Ihrer Reinform nicht einsetzbar sind, ist davon auszugehen, dass eine geeignete Kombination verschiedener Werkstoffe sinnvoll ist. Die Möglichkeit eine möglichst dünnwandige Einlage ($< 1 \text{ mm}$) aus in Frage kommenden Materialien zu fertigen scheitert derzeit noch fertigungsbedingt.

Die Aufbringung solcher Schichten ist aus verschiedenen Gründen eine technische Herausforderung, sodass das Konzept nur durch erste Tastversuche erprobt werden konnte. Die theoretische Auseinandersetzung mit der gewählten Lösung spricht grundsätzlich für eine technische Machbarkeit. Die weiteren experimentellen Versuche werden auf Basis der ausgewählten Bornitrid-Keramiken durchgeführt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass:

- für die Darstellung des für die Siliziumgewinnung erforderlichen Temperaturprofils in dem genutzten Aufbau eine Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials von $2\text{-}3 \text{ W/mK}$ erforderlich ist. Lediglich Bornitrid erfüllt als nahezu mikrowellentransparentes Material diese Eigenschaften.
- für die Gewinnung von Silizium in dem hier gezeigten Aufbau eine mittlere Heizleistungsdichte von $15\text{-}18 \text{ W/cm}^3$ erforderlich ist.
- Sich eine unerwünschte Kontamination des Siliziums mit Bor durch den Einsatz dünner Innentiegel Siliziumcarbid-Keramiken erreichen lässt. Für die Mikrowelleneigenschaften eines geeigneten Materials gilt dabei $\epsilon_r' \approx 7 - 8$ und $\epsilon_r'' \approx 0,4 - 0,5$.

Somit können durch eine geschickte Materialauswahl die für die Reaktion notwendigen Bedingungen geschaffen werden. Die Messung der herrschenden Reaktionstemperaturen ist aufgrund der herrschenden Temperaturen, aber vor allem aufgrund des herrschenden Mikrowellenfeldes, nicht unmittelbar möglich. Um Rückschlüsse auf die Wärme- und Temperaturverteilung ziehen zu können, ist eine Reihe von indirekten Messungen und Simulationen notwendig. Aussagekräftige Simulationen zur Temperaturverteilung sind aufgrund fehlender Stoffdaten für die Wärmeleitfähigkeit nicht möglich.

3.4 Experimenteller Aufbau

Die experimentellen Arbeiten widmen sich zunächst der Frage nach den Reaktionsbedingungen, unter denen Silizium im Mikrowellenofen gewonnen werden kann. Für die grundlegende Untersuchung der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen werden zunächst konventionelle Rohstoffe verwendet. Hierzu wird feinkörniger Quarz der Firmen Euroquarz und der Bremthaler Quarzitwerke als SiO_2 -Quelle verwendet und Buchenholzkohle der Firma Pro Fagus als Reduktionsmittel. Ausgehend von den erlangten Ergebnissen werden für die Gewinnung von Solarsilizium letztlich hochreine Rohstoffe verwendet, z.B. technischer Ruß (Carbon Black) und Quarz. Dabei sind geeignete, hochreine Ruße mit einer Reinheit von > 99,99% lediglich bei einem Hersteller, der Firma Cancarb (Kanada), erhältlich. Die zur Verfügung stehenden Quarzvorkommen sind häufiger zu finden. Zudem lassen sich Quarze technisch einfach aufbereiten, sodass selbst geringwertigere Vorkommen entsprechend veredelt werden können. Die verwendeten Rohstoffe können Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Übersicht der ausgewählten und erprobten Rohstoffe zur Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen.

Rohstoff	Hersteller	Produkt	Körnung	Reinheit [%]	Bor [ppmw]	Phosphor [ppmw]
Quarzkies	Bremthaler Quarzitwerke	Sipur A®	2-3 mm	99,98	0,1	0,4
Quarzkies			1-2 mm			
Quarzkies	Euroquarz	SILIGRAN®	1-2 mm	99,2	28	28
Quarzmehl	Dorfner ANZAPLAN	QQJA	0,1-3,15 mm	99,98	0,1	0,1
Holzkohle	Pro Fagus	Q013	1-2 mm	97,7	21	515
Ruß/Carbon Black	Cancarb	N991UP	280 nm	99,997	1	3

Neben dem zuvor diskutierten Tiegelaufbau in Kapitel 3.3 (siehe Abbildung 18) wurde zudem ein modularer Tiegel aus Bornitrid (HeBoSint® P100, Henze Boron Nitride Products AG) verwendet. Der aus dem Unterteil, einem Siebträger, Sieb und Oberteil bestehende Tiegel ist in Abbildung 24 dargestellt und wird von einem Außentiegel aus Quarz eingefasst. Der Zwischenraum ist mit Hochtemperaturwolle gefüllt.

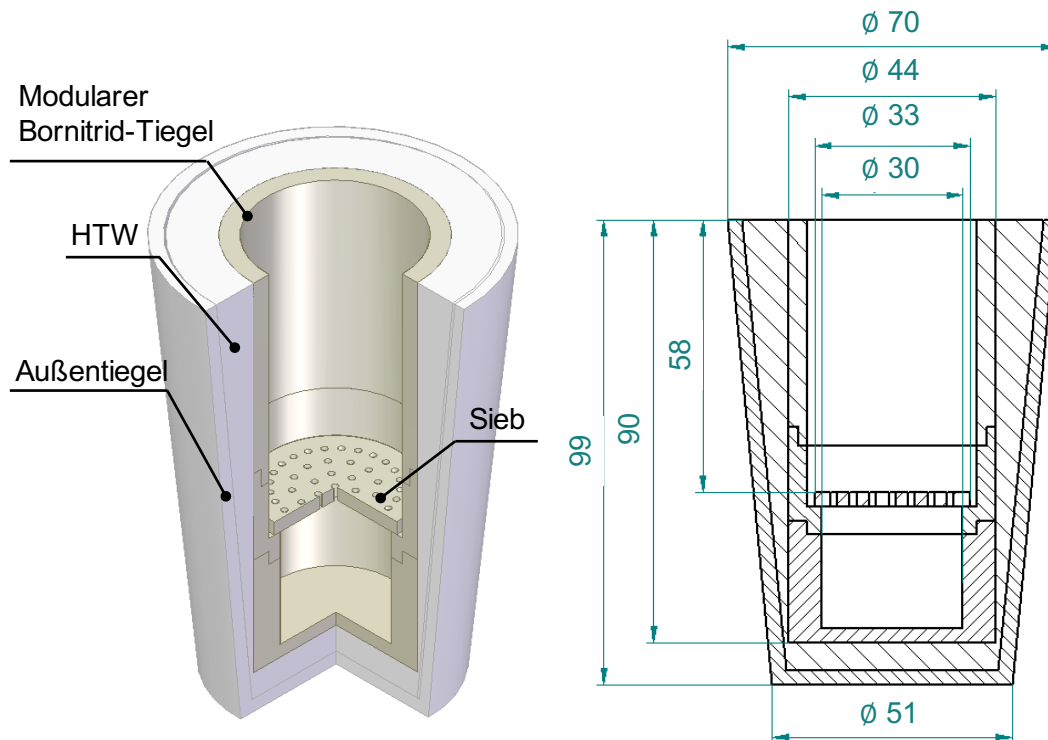


Abbildung 24: 3D- und 2D-Schnittansicht mit Hauptabmessungen [mm] des modular aufgebauten Bornitrid-Tiegel in einem Quarztiegel. Die Tiegel haben eine Wandstärke von 3 mm. Zwischen den Tiegeln befindet sich Hochtemperaturwolle (HTW) als Isolation.

Trotz einer mit Wasser bei Raumtemperatur vergleichbaren Viskosität des schmelzflüssigen Siliziums von 0,7 bis 0,9 mPa · s [116] fließt dieses nicht durch die 1,5 mm großen Löcher des Siebs und verbleibt somit auf diesem. Dies ist maßgeblich auf die schlechte Benetzung des Bornitrids durch das schmelzflüssige Silizium zurückzuführen [117]. Silizium, das sich auf dem Sieb sammelt, kann somit einfach entnommen werden. Durch den Einsatz des Siebes können zudem die an der Reaktion beteiligten gasförmigen Reaktionspartner sämtliche Bereiche innerhalb des Tiegels und vor allem im Bodenbereich, wo sich das Silizium sammelt, erreichen. Dadurch können ein möglichst vollständiger Umsatz und eine freie Siliziumphase erreicht werden. Der gezeigte Aufbau erleichtert somit die Probennahme und ermöglicht einen sicheren, vollständigen Umsatz.

4 Untersuchung der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen

Die Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen erfordert zunächst die Bereitstellung der geeigneten thermodynamischen Randbedingungen. Neben der stofflichen Zusammensetzung beeinflusst insbesondere die Wärmeverteilung das Reaktionssystem. Das Erwärmungsverhalten resultiert letztlich aus der Stärke des elektromagnetischen Feldes und der Fähigkeit der Stoffe dieses in Wärme umzuwandeln. Die so beschriebene Wärmequelle steht den Wärmeverlusten des Systems gegenüber. Daher soll in diesem Kapitel die Fragestellung beantwortet werden, unter welchen thermodynamischen Bedingungen sich Silizium im Mikrowellenofen gewinnen lässt.

Die eingesetzten Tiegelmaterialeien müssen dabei zwei Anforderungen gerecht werden: Dies ist zum einen die Bereitstellung der gewünschten, wärmetechnischen Eigenschaften und zum anderen die Gewährleistung der entsprechenden Reinheit der Werkstoffe, um eine Kontamination des gewonnenen Siliziums zu verhindern. Für die Siliziumgewinnung ist letztlich das im Keramiktiegel wirkende Mikrowellenfeld und Temperaturprofil maßgeblich. Daher müssen die eingesetzten Werkstoffe einen möglichst verlustfreien Eintrag des Mikrowellenfeldes ermöglichen. Bis heute ist kein Werkstoff bekannt, der die oben genannten Anforderungen insgesamt erfüllt, sodass die Lösung der Aufgabe nur in einer Kombination aus verschiedenen Werkstoffen gefunden werden kann. Die Untersuchungen werden trotz der Kontamination des Siliziums durch Bor im Bornitrid-Tiegel durchgeführt, da diese die bisher besten thermischen, chemischen und dielektrischen Eigenschaften aufweist.

4.1 Untersuchung der thermodynamischen Reaktionsbedingungen

Thermodynamisch gilt für die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen, dass die in Wärme dissipierte Mikrowellenenergie \dot{Q}_{MW} [W] ausreichen muss, die Wärmeverluste des Systems \dot{Q}_V zu kompensieren und die für die Reaktion benötigte Energie \dot{Q}_R bereitzustellen. Vereinfacht gilt daher:

$$\dot{Q}_{MW} \geq \dot{Q}_V + \dot{Q}_R \quad \text{Gl. 4.1}$$

Maßgeblich für die Mikrowellenerwärmung ist, neben dem dielektrischen Verlust des Reaktionsgemisches, das im Tiegel wirkende elektrische Feld. Letzteres resultiert aus dem Durchgang des elektrischen Feldes durch die Tiegel- und Isolationswerkstoffe. Dies erfordert umfassende Kenntnisse der Stoffdaten des Reaktionsgemisches, des Tiegelmateriale und der übrigen Werkstoffe des Mikrowellenofens.

4.1.1 Rückschlüsse auf die Wärmeverteilung

Zur Berechnung der in Wärme dissipierte Mikrowellenenergie über die bereits bekannten Gl. 3.10 ist die Kenntnis des dielektrischen Verlustfaktors des Reaktionsgemischs und des im Tiegel wirkenden elektrischen Feldes nötig.

$$\dot{Q}_{MW} = \int_V 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{r,eff} \cdot |E|^2 \cdot dV \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die resultierende elektrische Feldstärke und die Feldverteilung im Tiegel sind dabei abhängig von den folgenden Faktoren:

- Die Position und Dimension des Tiegels.
- Die Permittivität der Tiegel- und Isolationswerkstoffe.
- Die mikrowellenseitigen Übertragungsverluste durch Induktion.

Insbesondere die Position des Tiegels im Mikrowellenofen hat einen großen Einfluss auf die Lage des Feldmaximums und somit die Ausbildung einer Hochtemperatur- und Kondensationszone. Die Positi-

onierung der Probe im Ofen erfolgt dabei über die Einbringung von runden Platten aus Isolationsmaterial (HT180, Duotherm Stark Isoliersysteme GmbH & Co. KG). Abbildung 25 veranschaulicht den Einfluss der Position des Tiegels auf die Feldverteilung.

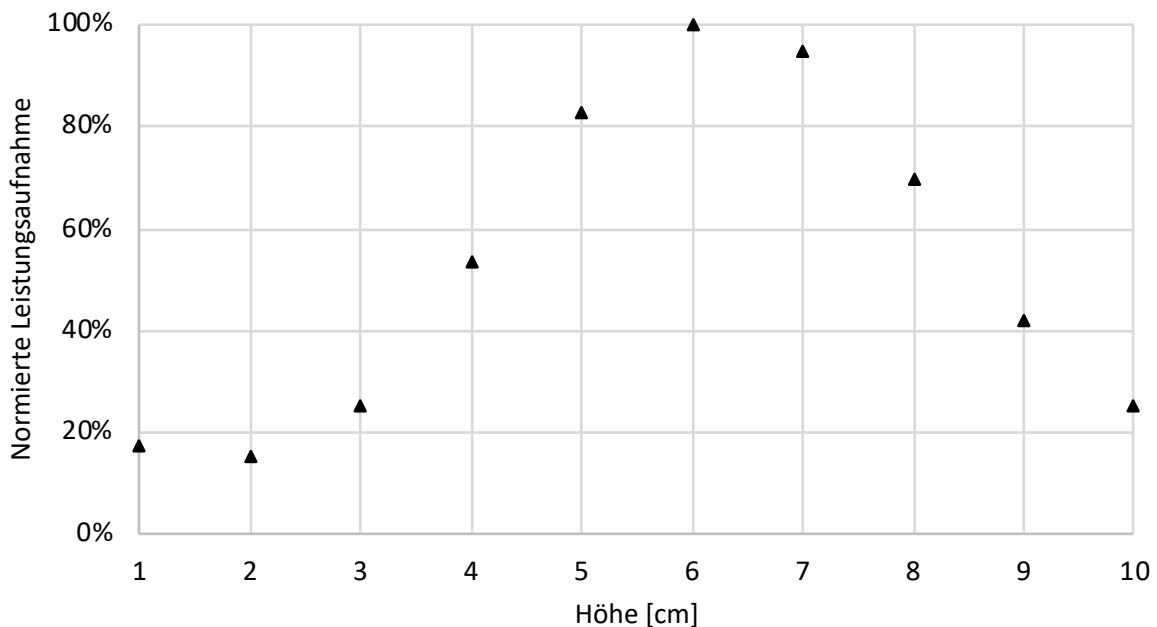


Abbildung 25: Simulation der (normierten) Leistungsaufnahme bei sich verändernder Höhe des Aufbaus im Mikrowellenofen. Zur Anpassung der Tiegelposition wird die Höhe der unterliegenden Isolationsplatte zwischen 1 und 10 cm variiert.

Die Permittivität der Tiegel- und Isolationswerkstoffe beeinflusst nicht nur die resultierende elektrische Feldstärke, sondern zugleich die in den übrigen Bauteilen absorbierte Mikrowellenleistung. Bereits bei einer geringen Erhöhung der Permittivität des Quarztiegels nimmt die Feldstärke im Reaktionsgemisch deutlich ab. Dies gilt analog bei Abnahme der Permittivität und somit steigender Leistung im Reaktionsgemisch. Während die Auswirkungen der veränderten Permittivität des Tiegelmateri als offensichtlich sind, führt auch die Änderung der Permittivität der zur Anpassung der Höhe verwendeten Isolationsplatten zu nicht vernachlässigbaren Auswirkungen [83]. Obwohl das Maximum der Leistungsaufnahme bei einer Tiegelposition von 6 cm liegt, werden die Versuche mit einer Höhe von 4 cm durchgeführt. Dies folgt aus den experimentellen Versuchen, da eine Position von 6 cm zu einer starken Temperaturbelastung des Ofendeckels führt. Dieser ist nicht wassergekühlt. Ferner steigt der Wärmeeintrag in die genutzten Isolationsplatten, was u.U. zu einer Zerstörung der Platten und letztlich Versuchsabbruch führt. Die beschriebenen Effekte können bei einer Höhe von 4 cm nicht beobachtet werden.

Für die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Permittivität liegen jedoch kaum geeignete Daten für selbige in der Literatur vor. Zugleich gibt es keine einfache Methode mit denen die benötigten Mikrowelleneigenschaften gemessen werden können. Die für eine Berechnung notwendigen Stoffdaten werden daher soweit möglich bei Raumtemperatur bestimmt und deren Verlauf über die Temperatur durch Literaturdaten ergänzt.

Einen weiteren Einflussfaktor stellt die Oberflächenrauigkeit und Permeabilität des Kammerwerkstoffs dar. Wird anstelle eines idealen elektrischen Leiters mit realen Werten für den eingesetzten Stahl und Aluminium gearbeitet, so verringert sich die eingestrahelte Leistung [83]. Dieser Einfluss ist nicht nur ursächlich auf die Werkstoffe zurückzuführen, sondern tritt auch bei Verschmutzung oder Oxidation

auf. Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die bei einer Mikrowellenleistung von 2.250 W absorbierte Leistung im Mikrowellenofen.

Tabelle 10: Energiebilanz über die Mikrowellenkammer bei einer eingestrahnten Mikrowellenleistung von 2.250 W.

Position	Anteil [W]	Anteil [%]
Quarz-Kohle-Gemisch	1.703	76,69
Quarztiegel	492	21,86
Hochtemperaturwolle	1	0,04
Isolationsplatten	10	0,44
Übertragungsverluste	44	1,97
Total	2.250 W	100%

Rund 77% der eingestrahnten Mikrowellenleistung können im Reaktionsgemisch in Wärme dissipiert werden. An zweiter Stelle folgen die eingesetzten Tiegel, während die Isolationswerkstoffe nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Übertragungsverluste durch induktive Oberflächenströme fallen mit 2% gering aus.

Unter Berücksichtigung möglichst exakter Randbedingungen und Geometrien kann bei einer eingestrahnten Mikrowellenleistung von 2.250 W eine maximale Feldstärke von 56 kV/cm im Reaktionsgemisch erzielt werden. Die gemittelte Heizleistungsdichte beträgt 18 W/cm^3 , wobei im Maximum bis zu 67 W/cm^3 auftreten. Zum Vergleich liegt die Heizleistungsdichte im Lichtbogenofen bei 3 W/cm^3 [85]. Abbildung 27 zeigt die letztlich im gewählten Aufbau resultierende Feld- und somit Wärmeverteilung.

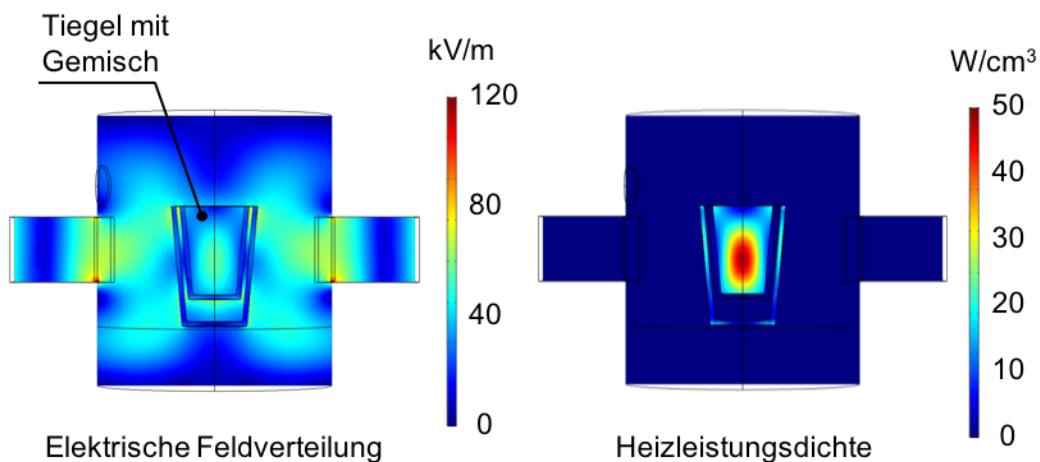


Abbildung 26: Elektrische Feldverteilung und resultierende Heizleistungsdichte eines Aufbaus zur Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen.

Für die elektrische Feld- und Wärmeverteilung im Reaktionsgemisch gilt zusammenfassend:

- Im gewählten Aufbau kann durch die geeignete Position und Dimensionierung des Tiegels die Ausbildung einer Hochtemperaturzone erreicht werden.
- Die durch Mikrowellen erzeugte Heizleistungsdichte liegt im Mittel bei 18 W/cm^3 und ist somit deutlich größer als die für den Lichtbogenofen verzeichnete Heizleistungsdichte.
- Die in das Reaktionsgemisch eingetragene Wärmeleistung liegt bei ca. 77% der emittierten Mikrowellenleistung.

Der Mikrowellenerwärmung gegenüber stehen die Wärmeverluste. Eine Abschätzung der Wärmeverluste ist dabei über Simulationen und Berechnungen sowie experimentell möglich. Die auftretenden

Wärmeverluste sind dabei mit verschiedenen Modellen [81, 83, 118] simuliert und mit Hilfe weiterer Modelle [118] berechnet worden. Dabei ist die Wärmeverteilung das Ergebnis aus verschiedenen, sich überlagernden und sich gegenseitig beeinflussenden Wärmeübertragungsmechanismen wie in Abbildung 27 dargestellt.

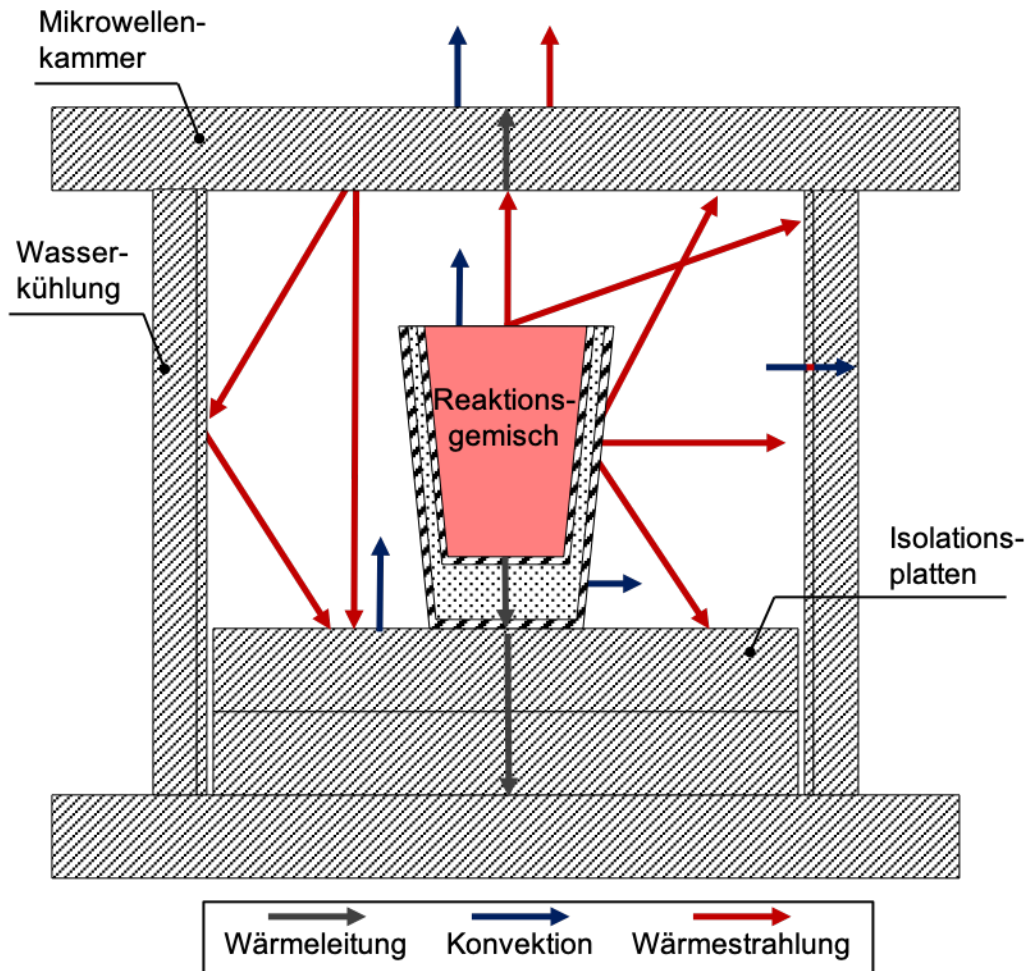


Abbildung 27: Schematische Darstellung der wirkenden Wärmeübergangsmechanismen innerhalb des Mikrowellenofens ausgehend vom Tiegel. Nicht dargestellt ist der konvektive Beitrag des umströmenden Schutzgases.

Die Erwärmung des Aufbaus sowie des Ofens erfolgt durch die im Reaktionsgemisch dissipierten Mikrowellenenergie. Dabei treten vom Reaktionsgemisch ausgehend die folgenden, bekannten Wärmeübertragungsmechanismen auf:

- Wärmeleitung vom Reaktionsgemisch an den Tiegel.
- Wärmestrahlung von der freien Oberfläche an die Mikrowellenkammer.
- Konvektion von der Oberfläche des Reaktionsgemisches an das umgebene Schutzgas.

Für die Temperaturverteilung im Gemisch ist dessen Wärmeleitfähigkeit entscheidend. Diese bestimmt das Temperaturniveau und ist somit der Treiber für die auftretenden Reaktionen und Wärmeverluste. Die Simulation der Temperaturverteilung ist jedoch aufgrund der fehlenden Stoffdaten nur begrenzt möglich. Die Betrachtung der Wärmeverluste beruht dabei auf den folgenden, experimentellen Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen (siehe hierzu auch Kapitel 4.1.2):

- Für die Siliziumgewinnung ist eine Temperatur von 1.820°C erforderlich. Diese stellt die untere Grenze der im Tiegel herrschenden Temperaturen dar.

- Die erprobten Bornitrid-Tiegel zeigen keinerlei Verschleiß. Die Dauereinsatztemperatur wird vom Hersteller mit 1.950°C angegeben. Diese stellt die obere Temperaturgrenze dar.
- Die gemessene Oberflächentemperatur liegt für einen Versuch bei dem Silizium entsteht zwischen 1.200-1.400°C. Damit stellt eine Oberflächentemperatur von 1.400°C die maximale Oberflächentemperatur dar.

Da die Kenntnisse der Wärmeleitfähigkeit im Gemisch weiterhin Gegenstand von Untersuchungen sind, wird die Simulation mit COMSOL® zur Abschätzung der vom Gemisch ausgehenden Wärmeverluste genutzt, nicht jedoch zur Berechnung der Temperaturen im Gemisch. Vor allem die Vielzahl von Faktoren, wie geometrische oder physikalische Vereinfachungen, die Stoffdaten usw. schränken die Gültigkeit der Simulationsergebnisse ein.

Für einen ersten Vergleich wird ein Modell betrachtet, bei dem die Wärmeverluste für eine mittlere Temperatur von 2.000 K (1.727°C) berechnet wurden [118]. Die Wahl der Temperatur trägt dabei dem Umstand Rechnung, dass die Temperatur im Tiegel zwischen 1.200°C an der Tiegeloberfläche und mindestens 1.820°C im Gemisch liegen muss. Hiermit ergeben sich Wärmeverluste von 2,83 kW. Dies liegt über der eingestrahnten Mikrowellenleistung von 2,25 kW bzw. absorbierten Mikrowellenleistung mit 1,71 kW (siehe Tabelle 10) und ist somit nicht plausibel. Die Simulation mit COMSOL® mit einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 2.000 K ergibt Wärmeverluste von 2,19 kW, was unterhalb der eingestrahnten Leistung liegt und somit plausibel ist. Die Simulation zur Betrachtung der Wärmeverluste ist daher zunächst dem bisherigen Modell [118] vorzuziehen.

Wird dem Gemisch eine Temperatur von 1.950°C aufgeprägt, werden die Wärmeverluste überschätzt. Folglich steigen die Wärmeverluste auf 3,21 kW, was deutlich oberhalb der eingestrahnten Leistung liegt.

Für eine Annäherung der realen Wärmeverteilung wird dem Gemisch eine Temperatur von 1.400°C an der Tiegeloberfläche und 1.950°C an der Tiegelinnenwand aufgeprägt. Dies ergibt Wärmeverluste von 1,52 kW. Die Wärmeverluste liegen damit 33% unter der eingestrahnten und 11% unter der absorbierten Leistung und sind daher plausibel. Damit steht dem System ausreichend Energie für die chemischen Reaktionen zur Verfügung.

Tabelle 11 zeigt die auftretenden Verlustwärmeströme, aufgeteilt nach den Verlustmechanismen, für die im vorherigen Abschnitt diskutierten Simulationen bei 2.000 K, 1.950°C und 1.400/1.950°C.

Tabelle 11: Energiebilanz über die Mikrowellenkammer bei einer eingestrahnten Mikrowellenleistung von 2.250 W.

Verlustmechanismus	2.000 K	1.950°C	1.400/1.950°C
Wärmestrahlung	76%	79%	58%
Wärmeleitung	24%	21%	42%
Konvektion	<< 0.1%	<< 0.1%	<< 0.1%
Total	2.193 W = (100%)	3.213 W = (100%)	1.518 W = (100%)

Da nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz die Oberflächentemperatur mit der vierten Potenz in der thermischen Strahlungsleistung zu berücksichtigen ist (siehe Gl. 4.4), sind die auftretenden Verluste an der Tiegeloberfläche erwartungsgemäß am größten. Dennoch ist eine Isolation der Oberfläche nur bedingt empfehlenswert, da dies eine Steigerung der Oberflächentemperatur und somit geringere Kondensationsreaktion zur Folge hat. Die Siliziumausbeute sinkt. Entscheidender ist daher die Auswahl geeigneter Tiegel und Isolationswerkstoffe.

Die Abschätzung der Wärmeverteilung zeigt, dass erst bei einer absorbierten Mikrowellenleistung von rund 1,51 kW die Gewinnung von Silizium thermodynamisch möglich ist. Erst dann ist davon auszugehen, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht oberhalb der notwendigen Reaktionstemperatur einstellt.

Wie in Tabelle 11 dargestellt nimmt der Anteil der Wärmestrahlung mit steigender Temperatur zu, wobei sich mit einem kombinierten Temperaturprofil von 1.400°C an der Oberfläche und 1.950°C im Kern der Probe eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Verluste auf die beiden Mechanismen der Wärmestrahlung und -leitung ergibt. Dennoch bestimmt letztlich die Wärmestrahlung an der Tiegelaußenwand die auftretenden Verluste. Die Absenkung der Tiegelaußenwandtemperatur ist letztlich abhängig von der Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Werkstoffe. Während im klassischen Ofenbau mit dickwandigen Dämmmaterialien gearbeitet werden kann, ist dies im Mikrowellenofen nicht möglich. Ausschlaggebend hierfür sind die dielektrischen Eigenschaften der eingesetzten Isolationswerkstoffe [119]. Zwar weisen die meisten Werkstoffe bei Raumtemperatur einen niedrigen Verlustwinkel auf, dennoch steigt im Laufe der Erwärmung das Risiko eines sog. Thermal Runaways [120, 121]. Als Thermal Runaway wird eine sich selbstverstärkender Mikrowellenerwärmung bezeichnet. Durch die schlechte Wärmeleitung eines Materials steigt die Temperatur kontinuierlich an, gleichzeitig steigt auch der Verlustfaktor, was die Mikrowellenerwärmung verstärkt. Schließlich kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Verlustfaktors. Die Leistungsaufnahme verstärkt sich weiter, das Material schmilzt. Dieser Effekt ist nicht oder nur begrenzt zu kontrollieren und stellt eine Herausforderung beim Einsatz von schlecht wärmeleitenden Materialien wie z.B. Isolationswerkstoffen im Mikrowellenofen dar. Das bisher genutzte Isolationskonzept, bei dem der Zwischenraum der beiden Tiegel mit Isolationswolle gefüllt wird, hat sich bisher als geeignet erwiesen. Eine weitere Möglichkeit einer Wärmeisolation stellt die Auskleidung der Ofenkammer mit einer dünnwandigen Isolation (< 10 mm) dar. Diese hat sich in ersten Versuchsreihen als erfolgsversprechend gezeigt.

Die Energieeffizienz des Mikrowellenprozesses lässt sich derzeit aufgrund des Labormaßstabs nur schwer mit alternativen Labor- oder großtechnischen Verfahren vergleichen. Für einen ersten, direkten Vergleich wurde daher ein Laborversuch der NTNU herangezogen [122]. Dabei wurden Pellets aus Quarz und Siliziumcarbid bei der NTNU im tiegelbeheizten Induktionsofen zu Silizium umgesetzt. Dieselben Pellets wurden im Mikrowellenofen umgesetzt mit dem Ziel ein vergleichbares Versuchsergebnis zu erhalten. Der Versuchsablauf wurde dabei wie schon zuvor beim Einsatz konventioneller Rohstoffe belassen. In Tabelle 12 werden die Versuchsparmeter beider Versuche gegenübergestellt.

Tabelle 12: Vergleich von Versuchen mit Pellets im Induktions- und Mikrowellenofen.

Position	Induktionsofen	Mikrowellenofen
Energieverbrauch	7,34 kWh	1,04 kWh
Prozesszeit	90 min	35 min
Thermische Isolierung	Graphitwolle	Hochtemperaturwolle

Zur Analyse wurde der Tiegel mit Epoxidharz verfüllt und ein Schliffbild zur Auswertung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) (engl. Electron Probe Micro Analysis, EPMA) erstellt. Die ESMA-Analyse in Abbildung 28 zeigt über das gesamte Pellet verteilte, zu Silizium umgesetzte Bereiche, wobei diese feinverteilte Einschlüsse aus Siliziumcarbid aufweisen.

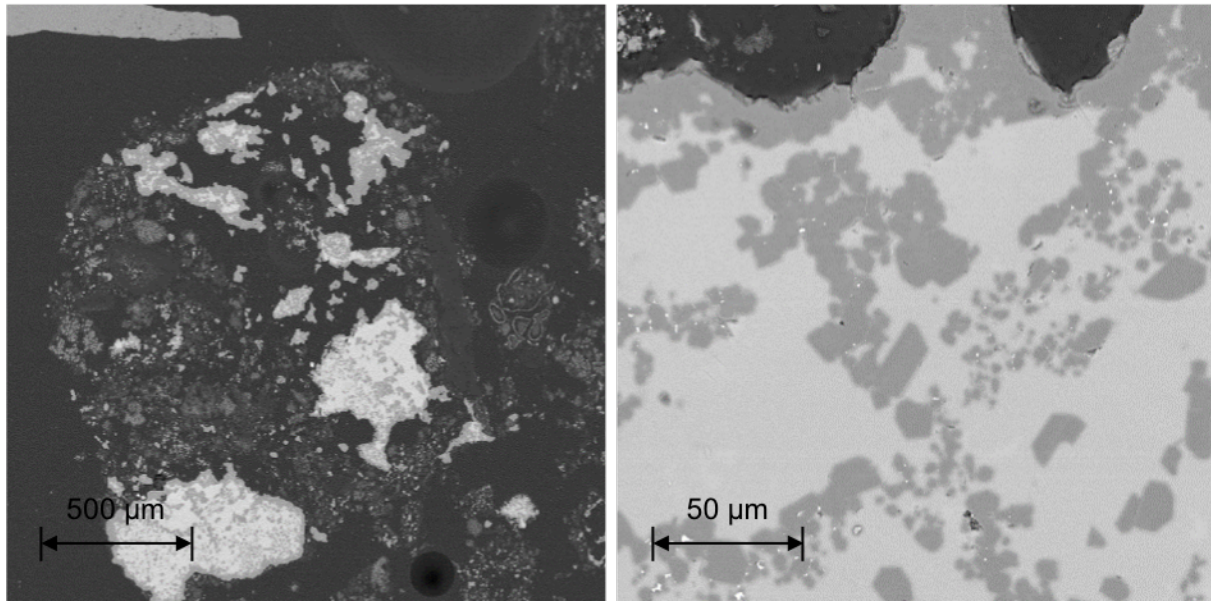


Abbildung 28: ESMA-Aufnahme der zu Silizium (hellgrau) umgesetzte Bereiche in einem umgesetzten Pellet (links) und eine Makroaufnahme (rechts) der vorliegenden Siliziumphase mit Siliziumcarbid-Einschlüssen (grau). In dunkelgrau dargestellt die umgebende Epoxid-Matrix).

Im Gegensatz zum Versuch im Induktionsofen scheinen die Reaktionen im Mikrowellenofen über das gesamte Pellet abzulaufen, während im Induktionsofen eine Reaktionsfront entlang des Pellets zu beobachten ist. Die verkürzte Versuchszeit deutet zudem auf einen schnelleren Reaktionsfortschritt ab, der die rasche Umsetzung zu Silizium begünstigt.

Für die thermodynamischen Bedingungen gilt zusammenfassend:

- Im vorliegenden Aufbau wird eine Mikrowellenleistung von 2,25 kW benötigt, um Silizium zu produzieren, wobei die Wärmeverluste im stationären Zustand rund 1,52 kW betragen.
- Die im Reaktionsgemisch absorbierte Mikrowellenleistung beträgt rund 77%, was rund 1,73 kW entspricht.
- Im Labormaßstab entspricht dies einem spezifischen Energieaufwand von 208 kWh/kg.

Die Modellierung des Mikrowellenprozesses und eine quantitative Auswertung erfordert dabei vor allem genaueste Kenntnisse der Permittivität und Wärmeleitfähigkeit. Aufgrund der Vielzahl von Einflussfaktoren auf die Permittivität ist eine Charakterisierung der jeweils verwendeten Ausgangsmaterialien unumgänglich und für den gesamten, betrachteten Temperaturbereich nötig. Durch die ablaufenden Reaktionen verändert sich zudem die Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgemisches, was bei einer weiteren Modellierung zu berücksichtigen ist.

4.1.2 Rückschlüsse auf die Reaktionstemperatur

Obwohl Simulationen durchaus geeignet sind, um belastbare Aussagen zur Wärmeverteilung und zu Wärmeverlusten zu liefern, sind quantitative Aussagen zur Reaktionstemperatur nicht möglich. Dies liegt vor allem an den fehlenden Stoffdaten für das Reaktionsgemisch. Generell stehen zur Messung der Temperatur kontaktierende und kontaktlose Methoden zur Verfügung. Dabei erlaubt die Messung von Temperaturen über Thermoelemente einen direkten Zugang zu den herrschenden Reaktionsbedingungen.

Thermoelemente bestehen aus zwei unterschiedlichen, miteinander verbundenen metallischen Leitern. Durch den thermoelektrischen Effekt entsteht an den Kontaktstellen eine elektrische Spannung. Diese lässt sich mithilfe der Seebeck-Koeffizienten aus der Temperaturdifferenz berechnen:

$$U = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT \quad \text{Gl. 4.3}$$

Durch eine Kalibrierung der Thermoelemente lässt sich hieraus die Temperatur bestimmen. Damit bieten Thermoelemente eine technisch einfache und robuste Möglichkeit der direkten Temperaturmessung. Die Auswahl der metallischen Leiter richtet sich dabei nach der Einsatztemperatur und den Einsatzbedingungen, wobei zugleich ummantelte Elemente oder Schutzrohre zum Schutz der Leiter eingesetzt werden können. Mit Reaktionstemperaturen von mindestens 1.820°C eignen sich lediglich Thermoelemente des Typs C und A aus einer Wolfram-Rhenium-Legierung. Für verschiedene Messkampagnen und zur Messung an Reinstoffen werden daneben in dieser Arbeit noch Thermoelemente des Typs K und N auf Basis einer Nickel-Chrom-Legierung verwendet. Die Signale können über entsprechende Datenlogger mitgeschrieben werden.

Im Mikrowellenfeld kann ein Thermoelement jedoch wie eine Antenne wirken, was zu einer Aufheizung des Thermoelements selbst führt. Damit müssen die gemessenen Temperaturen nicht zwangsläufig den realen Temperaturen im Produkt entsprechen [90]. Gleichzeitig kann ein induzierter Strom zu einer Verfälschung des Signals führen. Der Einbau des Thermoelements führt zudem zu einer Veränderung des elektrischen Feldes, was sich wiederum auf die Erwärmung auswirken kann [91]. Wird ein Thermoelement während des Erwärmungsvorgangs in einer Probe belassen, so fällt die Temperatur bei Abschalten des Mikrowellenofens schlagartig um bis zu 30% [81]. Damit ist zwar keine In-situ-Messung möglich, jedoch kann über ein nachträgliches Einführen des Thermoelements in die Probe eine Abschätzung der dort herrschenden Temperaturen erfolgen. Zu Beginn der Untersuchung wurden Messungen an den Rohstoffen durchgeführt. Dabei wurde das Thermoelement über den gesamten Erwärmungsprozess in der Probe belassen. Abbildung 29 zeigt den Verlauf der Temperatur bei konstanter Leistung.

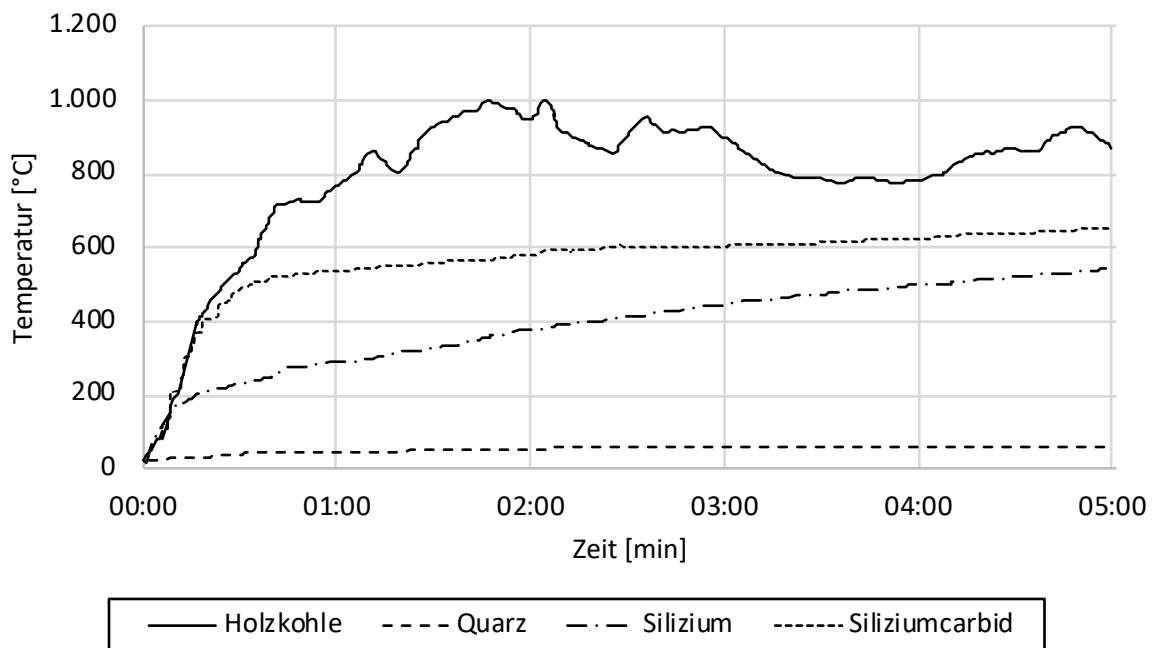


Abbildung 29: Mit Thermoelementen gemessene Temperaturverläufe in den an der Siliziumgewinnung beteiligten, festen Phasen Quarz, Holzkohle, Silizium und Siliziumcarbid bei einer konstanten Mikrowellenleistung von 1 kW.

Für die experimentellen Arbeiten kommt hinzu, dass bei hohen Leistungen Spannungsspitzen im elektrischen Feld die Durchschlagsfestigkeit der Atmosphäre überschreiten können. Dies zeigt sich in Abhängigkeit der Proben bereits bei geringen Leistungen am Beispiel der Erwärmung von Holzkohle. Dabei kommt es immer wieder zu lokalen Entladungen, was in einem unsteten Temperaturverlauf sichtbar wird. Unter geeigneten Bedingungen kommt es schließlich zum Zünden eines Plasmas und zum Versuchsabbruch. Dieses Phänomen nimmt oberhalb von 1.000°C und Leistungen über 1 kW zu.

Für eine fortlaufende Temperaturmessung im Mikrowellenofen eignen sich daher nur berührungslose Messmethoden. Pyrometer nutzen dabei die von einem Körper emittierte Strahlungsleistung P [W] nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz:

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad \text{Gl. 4.4}$$

Darin ist σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und A die strahlende Fläche. Für graue Strahler ist noch der Emissionskoeffizient ε zu ergänzen. Die Temperaturmessung mittels Pyrometer ist dabei sowohl mit Quotienten- als auch mit Teilstrahlungs-pyrometern möglich.

Teilstrahlungs-pyrometer bestimmen die Strahlungsintensität nur in einem festgelegten Spektralbereich. Damit ist für die exakte Temperaturmessung die Kenntnis des Emissionsgrads der Probe erforderlich. Abhilfe schafft das Quotientenpyrometer. Durch Messungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen kann die Temperatur auch bei unbekannten Emissionswerten bestimmt werden. Voraussetzung ist jedoch, dass sich die Emissionskoeffizienten über den Temperaturbereich nur wenig ändern [123, 124]. Bei Messungen am Reaktionsgemisch können jedoch mit einem Teilstrahlungs-pyrometer und einem Emissionskoeffizienten von $\varepsilon = 0,9$ gute Ergebnisse erzielt werden. Im Vergleich mit den Messungen mittels Quotientenpyrometer sind die gemessenen Temperaturen 3% höher [81].

Um Aussagen über die vorliegenden Reaktionstemperaturen zu erhalten wird daher eine Abschätzung zwischen der Oberflächentemperatur und der Kerntemperatur vorgenommen. Zu verschiedenen Zeitpunkten und damit Oberflächentemperaturen wird der Mikrowellenofen abgeschaltet, und ein Thermoelement in die Probe eingeführt. Damit kann eine Messung der Temperatur an der Oberfläche und im Kern der Probe erfolgen. Da die Messungen mit dem Pyrometer durch ein seitliches Schauglas am Deckel der Anlage erfolgt, ist der Messfleck nicht kreisförmig, sondern elliptisch. Hierdurch kann es zu Abweichungen in den Messungen kommen. Dies gilt auch für den Einfluss aufgrund der ungleichmäßigen Schüttungsoberfläche. Abbildung 30 skizziert die Lage der Messstellen im Versuchsaufbau.

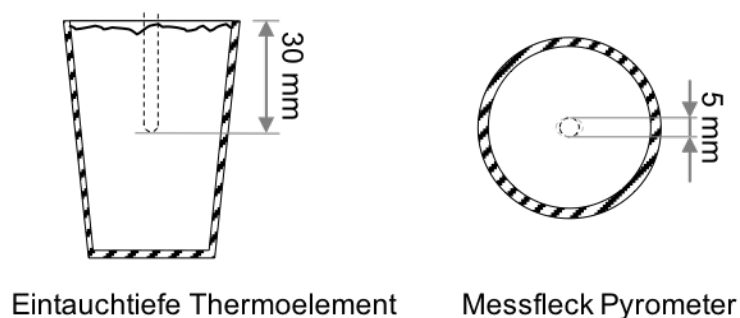


Abbildung 30: Lage der Messstellen des Thermoelements im Reaktionsgemisch und des Messflecks des Pyrometers auf der Gemischoberfläche

Die Abkühlung der Probe vom Abschalten der Mikrowelle bis zum Absenken des Thermoelements in die Probe wurde dabei mit dem Pyrometer ermittelt. Die Temperaturdifferenz wird dem Messwert des Thermoelements zugeschlagen. Die so abgeschätzten Temperaturen im Inneren des Reaktionsgemisches in Relation zu den gemessenen Oberflächentemperaturen sind in Abbildung 31 dargestellt.

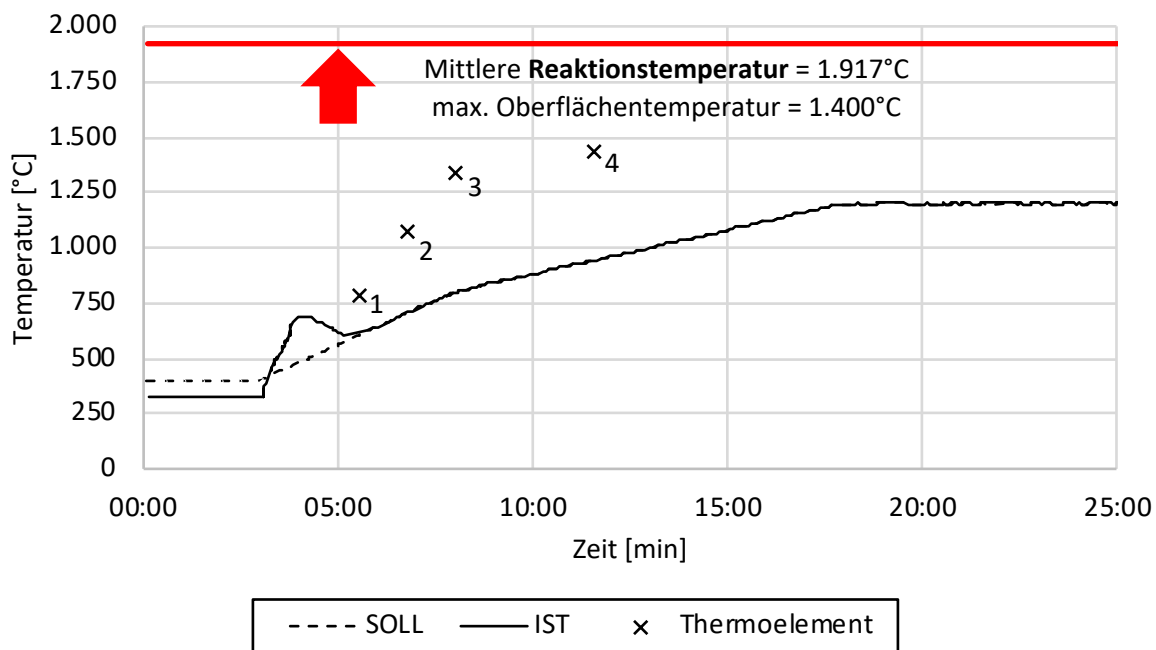


Abbildung 31: Korrelation zwischen der Oberflächen- und der Kerntemperatur. Die Regelung der Anlage erfolgt über die Temperatur. Das Thermoelement wird nach Abschalten der Mikrowelle in die Probe abgesenkt.

Die Abschätzung der Reaktionstemperatur basiert auf einem über die Temperatur geregelten Versuchsablauf. Die Temperaturregelung setzt erst nach einem Vorwärmen des Versuchs bei konstanter Leistung ein, was zum Überschwingen der Temperatur führt. Wird die Leistung im weiteren Verlauf annähernd konstant gehalten, lässt sich keine Bildung von Silizium beobachten. Bei einer Oberflächentemperatur zwischen 1.200 bis 1.400°C kommt es schließlich bei gesteigerter Leistungszufuhr zur Bildung von Silizium.

Aufgrund der ablaufenden Reaktionen kommt es zur Bildung des festen Kondensats an der Tiegeloberfläche. Dieses kann im Verlauf des Versuchs vom Thermoelement schließlich nicht mehr durchbrochen werden. Für die Messungen mit dem Thermoelement werden jeweils neue Mischungen aus Quarz und Holzkohle im Mikrowellenofen aufgeheizt. Die Regelung der Anlage erfolgt dabei über die Temperatur, die oberhalb von 600°C reproduzierbare Ergebnisse liefert. Ab einer Temperatur von rund 1.440°C kann das Thermoelement das Kondensat nicht mehr durchbrechen. Da die Temperaturdifferenz mit geringer werdender Heizrate ebenfalls abnimmt, wird der Mittelwert der Messungen 3 und 4 zur Ermittlung der Oberflächentemperatur herangezogen. Die hieraus errechnete Temperaturdifferenz von 517°C wird der maximalen Oberflächentemperatur eines erfolgreichen Produktionsversuchs von 1.400°C hinzugeschlagen. Dies ergibt eine Reaktionstemperatur von 1.917°C. Dies liegt oberhalb der thermodynamisch nötigen Reaktionstemperatur von 1.811°C und liegt nahe den Werten zur Reaktionstemperatur eines Lichtbogenofens mit 1.980°C [13].

Die Messung der Temperatur über Thermoelemente erfolgt kontaktierend. Da in einem Quarz-Kohle-Gemisch lediglich Kohle als Absorber wirkt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass lokal höhere Temperaturen vorliegen. Zugleich lässt sich feststellen, dass die eingesetzten Bornitrid-Siebe teils deutliche Veränderungen aufweisen. Der Lochdurchmesser einzelner Bohrungen im Sieb verändert sich augenscheinlich, was durch den vergrößerten Lochdurchmesser und eine Abrundung der Kanten wie in Abbildung 32 zu erkennen ist.

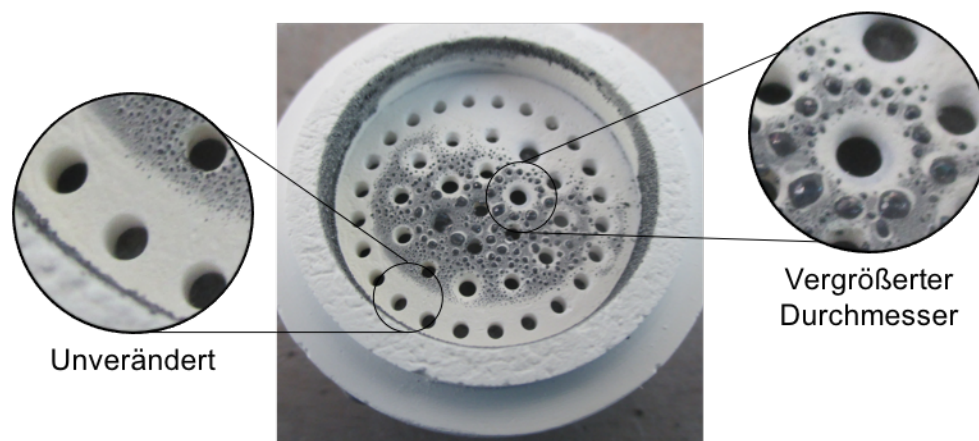


Abbildung 32: Blick auf die Unterseite eines Bornitrid-Siebs nach einem Versuch zur Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen. Als Makroaufnahme dargestellt die Größe und Form der ursprünglichen Bohrungen im Sieb und die durch thermische Effekte vergrößerten Bohrungen mit abgerundeten Kanten.

Das Ergebnis deutet auf einen Materialabtrag des Bornitrids hin, was oberhalb der vom Hersteller angegebenen Einsatztemperatur von 2.300°C möglich sein sollte [104]. Es ist daher nicht auszuschließen, dass auch hier lokal höhere Temperaturen vorliegen. Mögliche Ursachen sind z.B. auftretende Mikrowellenplasmen an oder in den Bohrungen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die mittlere Reaktionstemperatur 2.000°C nicht überschreitet, da sich die beschriebenen Effekte nur lokal und in einzelnen Versuchen beobachten lassen.

4.1.3 Ablauf der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen

Durch die ablaufenden, stark endothermen Reaktionen wird dem System Wärme entzogen. Dadurch kommt es trotz Steigerung der Mikrowellenleistung zur Ausbildung eines Temperaturniveaus. Eine temperaturgesteuerte Regelung ist daher zur Siliziumgewinnung nicht zielführend. Wie auch in der Industrie wird der Ofen daher über die Leistungsaufnahme gesteuert [13]. Da die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen jedoch durch verschiedene Phasen charakterisiert werden kann, wird die Oberflächentemperatur als Kontroll- und Sicherheitswert genutzt. Das zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen genutzte Leistungsprofil setzt sich aus fünf Segmenten zusammen:

1. Vorwärmen des Reaktionsgemisches bei einer Leistung von 660 W für 5 Minuten.
2. Steigerung der Leistung von 660 W auf 1.500 W innerhalb von 3 Minuten.
3. Halten der Leistung von 1.500 W für 5 Minuten.
4. Steigerung der Leistung von 1.500 W auf 2.250 W innerhalb von 30 Minuten.
5. Halten der Leistung von 2.250 W für 3 Minuten bis zum Versuchsende.

Dies entspricht einer Gesamtversuchsdauer von 46 Minuten und einem Energieeintrag von 2,460 kWh. Die beiden in dieser Arbeit genutzten Versuchsaufbauten aus konischen Quarztiegeln (siehe Abbildung 18) sowie dem modularen Bornitrid-Tiegel (siehe Abbildung 24) erfordern jedoch unterschiedliche absolute Werte in den gewählten Leistungsprofilen. Dies ist primär auf die größeren Abmessungen des Aufbaus mit Bornitrid-Tiegeln und die damit verbundenen Wärmeverluste zurückzuführen, da diese vor allem auf Strahlungsverlusten beruhen und damit proportional zur Oberfläche und vierfach proportional zur Temperatur steigen. Die maximale Leistung liegt beim Einsatz von konischen Quarztiegeln bei 2.250 W und bei dem modularen Bornitrid-Tiegeln bei 3.720 W. Beide Leistungsprofile sind in Abbildung 33 dargestellt.

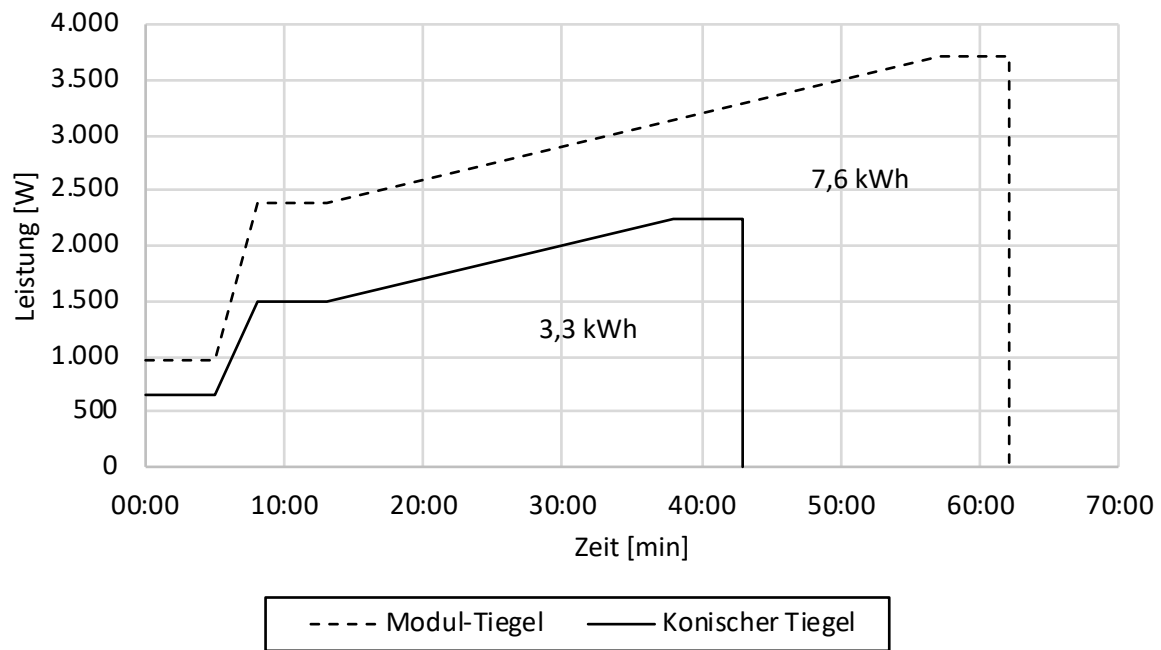


Abbildung 33: Gewählte Leistungsprofile beim Einsatz von Versuchsaufbauten aus konischen Quarztiegeln und modularen Bornitrid-Tiegeln.

Die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen kann in zwei primäre Phasen unterteilt werden:

1. Dies ist die **Bildung von Siliziummonoxid** und die daraus resultierende **Ausbildung des Kondensats** an der Tiegeloberfläche bis zum Erreichen einer stabilen Oberflächentemperatur zwischen 1.200-1.400°C.
2. Das **Einsetzen der stark endothermen Bildungsreaktionen** von Siliziumcarbid und Silizium.

Abbildung 34 zeigt das Leistungsprofil und den charakteristischen Verlauf der Oberflächentemperatur eines erfolgreichen Versuchs zur Gewinnung von Silizium aus Quarz und Holzkohle sowie die beiden Phasen der Siliziumgewinnung.

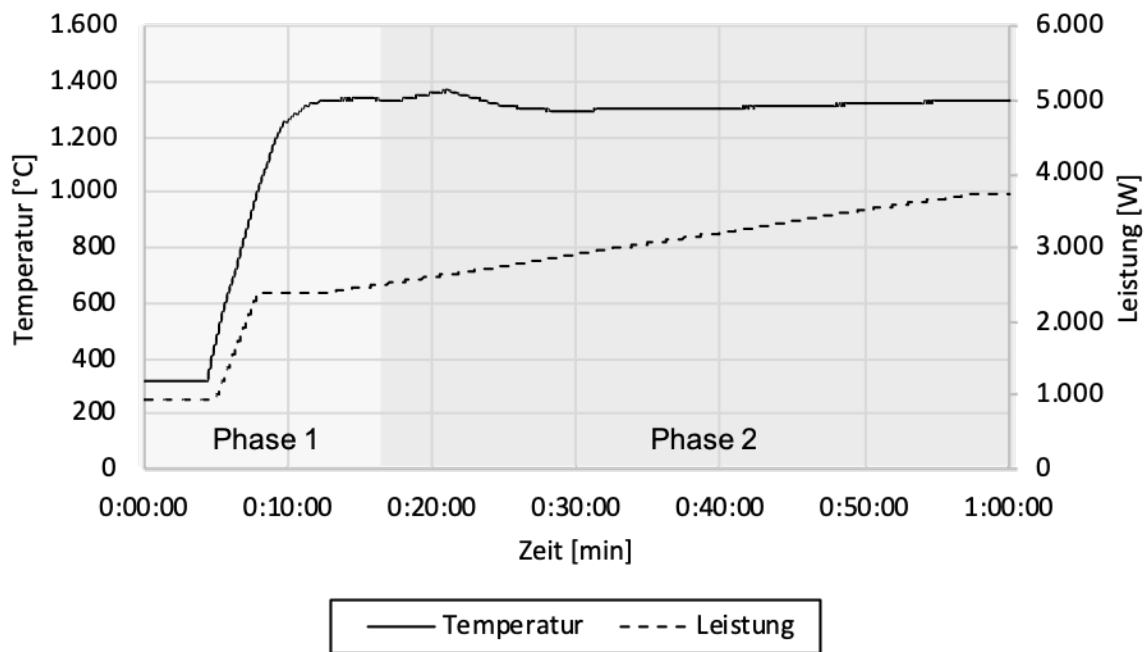


Abbildung 34: Leistungsprofil und Verlauf der Oberflächentemperatur für einen erfolgreichen Versuch zur Siliziumgewinnung aus Quarz und Holzkohle. Nach einem starken Temperaturanstieg auf bis zu 1.400°C stagniert die Temperatur trotz gesteigerter Leistungszufuhr.

Bereits während des Vorwärmens im ersten Segment steigt die Temperatur deutlich an, was sich während der Aufheizphase weiter deutlich verstärkt. Die Temperatur pendelt sich schließlich bei Werten zwischen 1.300-1.380°C ein und verbleibt trotz weiter gesteigerter Leistungszufuhr auf diesem Niveau. Dies ist ein Indiz für die ablaufenden, stark endothermen Reaktionen.

Generell nimmt der Verlustwinkel mit steigender Temperatur zu. Dadurch verbessert sich die Leistungsaufnahme deutlich. Daher wird das Reaktionsgemisch zunächst bei einer geringen Leistung von 600 W vorgewärmt, bevor die Leistung weiter gesteigert wird. Zugleich erfolgt durch den Auto-Tuner eine optimale Anpassung an die Last. Wie aus Abbildung 35 ersichtlich sinkt die reflektierte Leistung nach rund sechs Minuten vollständig ab.

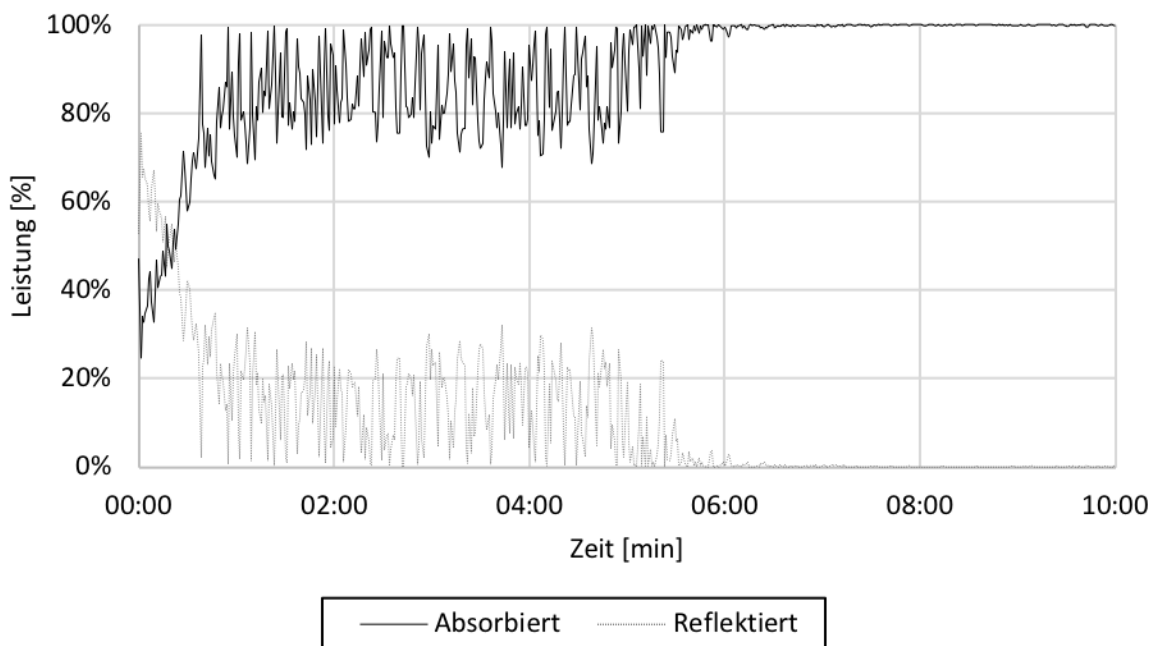
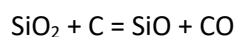


Abbildung 35: Anteil der reflektierten und absorbierten Leistung in der Anfangsphase eines Versuchs zur Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen. Nach rund sechs Minuten nimmt die Probe die gesamte eingestrahlte Leistung auf.

Für einen gut angepassten Prozess nimmt die Probe daher die gesamte Leistung auf. Eine Fehlanpassung des Prozesses lässt sich bereits in der Vorwärmphase beobachten. Sofern keine Ankopplung erreicht werden kann, ist auch innerhalb der Vorwärmphase noch kein Temperaturanstieg messbar, sodass der Versuch gegebenenfalls abgebrochen werden kann, um eine Beschädigung der Anlage zu vermeiden. Erst wenn eine gute Ankopplung gegeben ist, wird die Leistung weiter gesteigert. Zeitgleich kommt es zu einem Austrag der im Gemisch enthaltenen Feuchtigkeit. Gerade bei porösen Rohstoffen wie Holzkohle, mit einer großen spezifischen Oberfläche, kann die enthaltene Feuchte zu einem explosionsartigen Druckanstieg im System führen. Das Material wird daher vor dem Versuch im Widerstandsofen bei 105°C für 24 Stunden getrocknet.

Durch die nachfolgende Steigerung der Leistung und somit des Temperaturanstiegs kommt es zu einer raschen Zunahme der Bildung von Siliziummonoxid. Diese Phase ist gekennzeichnet von der Bildung eines weißen Rauchs, der aus dem Tiegel entweicht. Dies deutet auf das Erreichen der Reaktionstemperatur zur Bildung von Siliziummonoxid aus Quarz und Kohle von mindestens 1.300°C gemäß Gl. 2.3 hin:



Die Bildung des weißen Rauchs ist dabei charakteristisch für die Oxidation des Siliziummonoxids mit dem Restsauerstoff im System:



Die oben beschriebene Kondensationsreaktion führt zur Ausbildung eines festen Deckels. Durch die fortlaufenden Reaktionen unter Freisetzung von gasförmigen Reaktionsprodukten kommt es zu einer Verringerung des Volumens. Dadurch bildet sich unterhalb des festen Deckels wie in Abbildung 36 eine Kaverne, in der der für die Siliziumgewinnung notwendige hohe Partialdruck von Siliziummonoxid erreicht werden kann.

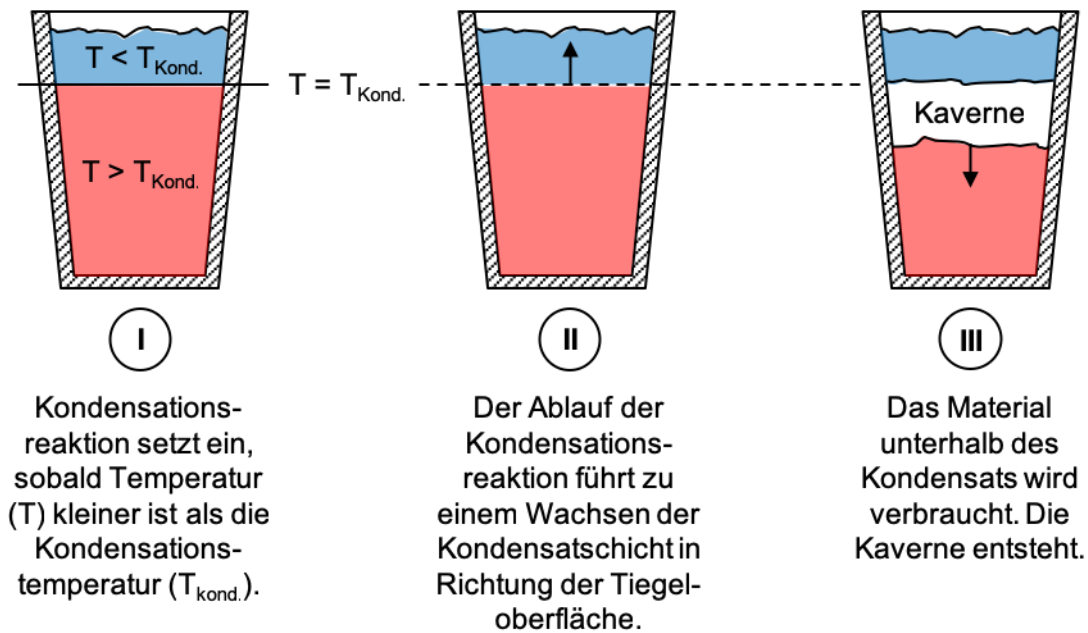


Abbildung 36: Mechanismus zur Ausbildung der Kaverne innerhalb des Reaktionsgemischs in Anlehnung an [16].

Die Farbe des Kondensats kennzeichnet gleichzeitig auch dessen Zusammensetzung und gibt Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Gasphase [13, 122].



Die zuvor genannte Reaktion nach Gl. 4.11 ist eine Folgereaktion des hier nach Gl. 4.6 entstandenen Siliziums mit Kohlenmonoxid und damit von untergeordneter Bedeutung. Obwohl die Reaktion nach Gl. 4.7 thermodynamisch bevorzugt wird, spielt auch diese aus kinetischen Gründen eher eine untergeordnete Rolle. Die Wahrscheinlichkeit, dass die vier beteiligten Moleküle in der benötigten Zusammensetzung aufeinander treffen gilt als gering. Von technischer Bedeutung ist vor allem die Kondensation des Siliziummonoxids nach Gl. 4.6.

Der Druckanstieg ist dabei auch im Experiment von außen ersichtlich, da sich die Materialoberfläche sichtbar nach außen zu wölben beginnt. Unter den geeigneten Versuchsbedingungen bildet sich letztlich eine Kaverne aus, die in Ihrem Aufbau sowohl den industriellen [49] als auch wissenschaftlichen [16] Ergebnissen entspricht. Die sich bildende Kaverne und das gebildete Silizium konnten durch Aufnahmen im Computertomographen sichtbar gemacht werden. Einen Schnitt durch einen Tiegel zeigt Abbildung 37.

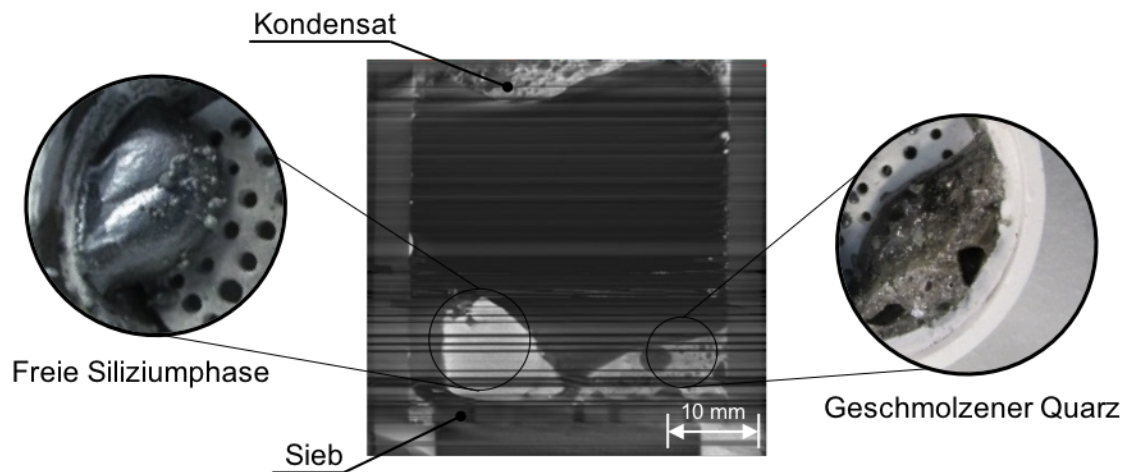


Abbildung 37: μ CT-Schnittaufnahme durch einen reagierten Tiegel mit dem entstandenen Silizium und einem Quarzüberschuss am Boden.

In der Aufnahme ist neben dem freien Silizium auch geschmolzener Quarz zu erkennen. Dabei ähnelt die Quarzschmelze deutlich dem sich ausgebildeten Deckel. Beide Bereiche weisen dabei Einschlüsse auf, die auf die beteiligten Gasphasen schließen lassen.

Können die gasförmigen Produkte nicht schnell genug entweichen, kommt es unter Umständen zu einem Aufreißen der Oberfläche und einem Verlust von Siliziummonoxid. Ein solcher Effekt wird in der Industrie als Blow-Out bezeichnet. Durch ein regelmäßiges Auflockern der Oberfläche kann diesem Phänomen entgegengewirkt werden [12]. Das sich bildende Kondensat weist im erstarrten Zustand eine Festigkeit von 396 MPa auf [16]. Beton, wie er beispielsweise zum Bau von Brücken genutzt wird, weist hingegen eine deutlich geringere Festigkeit von 25-30 MPa auf [125]. Damit ist die Festigkeit theoretisch ausreichend dem Druck der gesamten gasförmigen Reaktionsprodukte in der Kaverne Stand zu halten. Durch die wirkenden Kräfte und großen Mengen heißer Reaktionsgase, stellt dies in der Industrie eine Gefahr dar [126].

Im Mikrowellenofen ist ein Blow-Out dabei neben der Rauchbildung durch einen starken Temperaturanstieg ersichtlich. Durch das Aufbrechen der Oberfläche wird Strahlungswärme frei, die direkt oder indirekt vom Pyrometer gemessen wird. Abbildung 38 zeigt einen mit dem Aufbrechen der Oberfläche verbundenen, sprunghaften Temperaturanstieg.

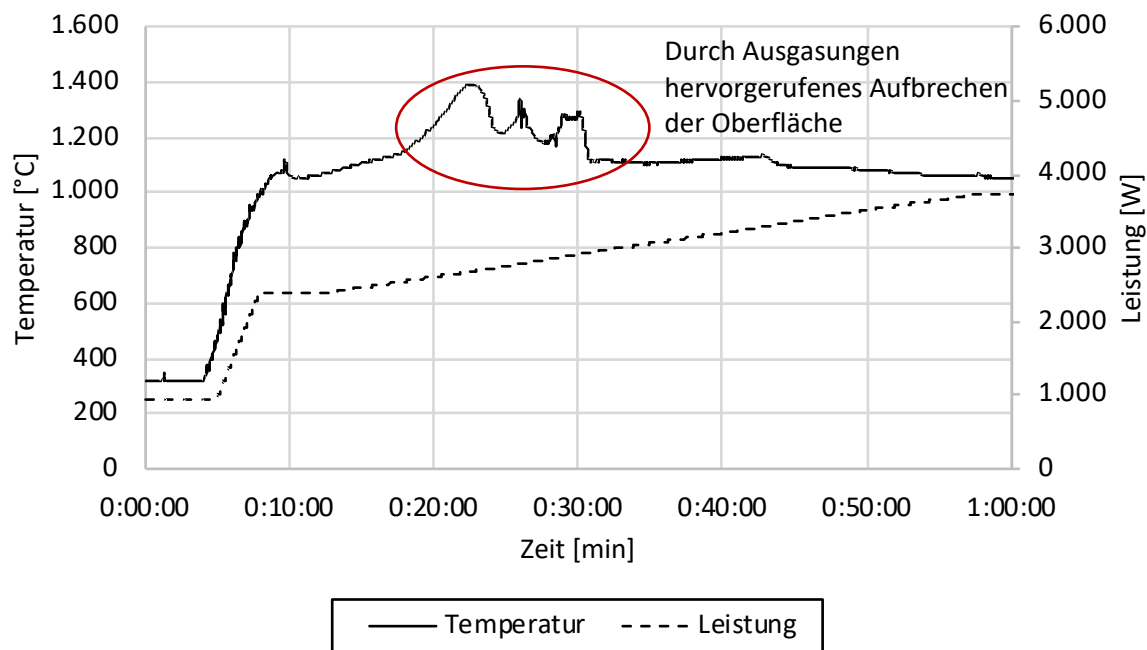


Abbildung 38: Temperaturverlauf beim Aufbrechen der Oberfläche (sog. Blow-Out).

Dieser, teils temporäre Effekt kann zu einer deutlich verringerten Ausbeute oder gar einem vollständigen Siliziumverlust führen. Bleibt die Oberfläche jedoch geschlossen, führt eine weitere Leistungssteigerung letztlich zu keinem weiteren Temperaturanstieg. Dies ist ein Indiz für die ablaufenden, endothermen Reaktionen zur Bildung von Siliziumcarbid und Silizium. Dabei begünstigt eine niedrigere Oberflächentemperatur die Kondensationsreaktion. Höhere Temperaturen führen zudem zu einem Erweichen des Quarzes, was die Festigkeit des Deckels vermindert. Im ungünstigsten Fall reißt auch hier der Deckel auf und setzt große Mengen an Siliziummonoxid frei. Die Siliziumausbeute sinkt drastisch. Dies kann zu einem kompletten Verlust des Materials ohne Siliziumproduktion führen.

Es ist davon auszugehen, dass die Temperaturen im Inneren des Tiegels bei Erreichen der Oberflächentemperatur von rund 1.200°C noch nicht die für die Siliziumgewinnung erforderlichen Temperaturen von 1.820°C aufweisen. Erst eine Steigerung der Leistung auf mehr als 3.000 W führt im modularen Bornitrid-Tiegel zur Bildung von Silizium. Dass die Oberflächentemperatur dennoch nicht weiter steigt, lässt sich neben der Bildung der Kaverne unter Umständen auch auf eine Veränderung des Mikrowellenfeldes zurückführen. Gemäß Abbildung 36 verringert sich das Volumen des Reaktionsgemisches im Laufe der Reaktion. Um diesen Effekt zu veranschaulichen wird ein Tiegel mit einer Schicht Silizium am Boden und einer Kondensatschicht im oberen Bereich simuliert. Die Schichten sind jeweils einen Zentimeter dick. Der Kondensatschicht werden die Eigenschaften von Quarz zugewiesen. Das Ergebnis ist in Abbildung 39 im Vergleich mit einem mit einem Quarz-Kohle-Gemisch gefüllten Tiegel dargestellt.

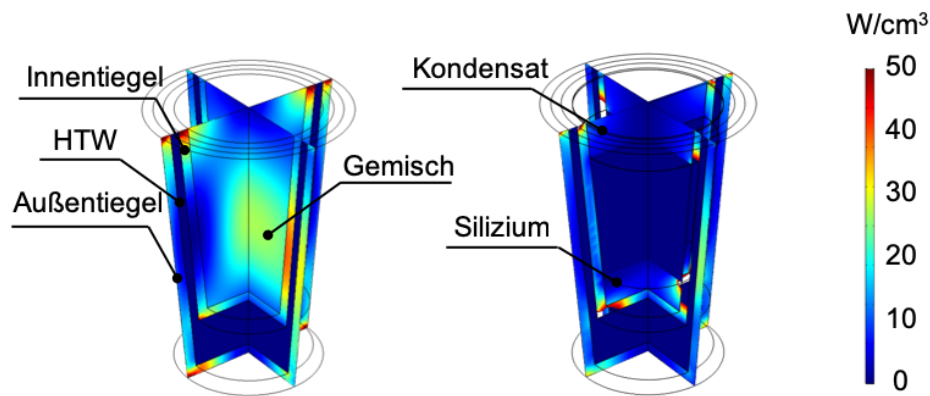


Abbildung 39: Heizleistungsdichte bei Simulation eines Tiegels mit einem Quarz-Kohle-Gemisch (links) und einem Tiegel mit einer Schicht Silizium am Boden und Kondensat an der Oberfläche (rechts).

Durch die Veränderung der Materialverteilung und veränderte Materialzusammensetzung kommt es zu unterschiedlichen Heizleistungen im Kondensat und der Siliziumschmelze. Vor allem die elektrische Leitfähigkeit [127] und damit einhergehenden ohmschen Verluste der Siliziumschmelze vergrößert die Heizleistungsdichte im Silizium im Vergleich mit der Heizleistungsdichte im Kondensat. Die Heizleistungsdichte im Silizium ist mit 9 W/cm^3 fast doppelt so groß wie im Kondensat mit 5 W/cm^3 . Im Verlauf der Reaktion ist somit zu erwarten, dass es aufgrund der sich ändernden Materialeigenschaften und Volumina zu einer Verstärkung der Heizleistung in der Hochtemperaturzone des Tiegels kommt. Zusammenfassend gilt:

- Durch die Entstehung von Siliziummonoxid kommt es zur Ausbildung einer Kondensatschicht infolge dessen sich eine Kaverne formt. Die Oberflächentemperatur pendelt zwischen 1.200 und 1.400°C .
- Die Ausbeute wird dabei entscheidend über den Verlust an gasförmigem Siliziummonoxid bestimmt, dessen Bildung durch rauchige Ausgasungen sichtbar ist.

Im Gegensatz zur industriellen Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen kommt es nicht zu einem quasi-stationären Betriebszustand, da keine semi-kontinuierliche Beschickung des Ofens erfolgt. Daher kann die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen zunächst mit dem Anfahren eines industriellen Lichtbogenofens verglichen werden. Um Silizium zu erhalten ist es unumgänglich das freiwerdende Siliziummonoxid zurückzugewinnen. Kann das Siliziummonoxid jedoch ungehindert entweichen, so bildet sich kein stabiler Deckel und somit keine Kaverne aus, bei der es zur Bildung von sichtbaren Mengen schmelzflüssigen Siliziums kommt. Diesem Problem kann verfahrenstechnisch durch zusätzlichen Quarz begegnet werden, sodass die Bildung von Siliziummonoxid zunimmt [49].

Die Kondensation kann zudem auch durch das Einbringen einer zusätzlichen Kohle- oder Quarzdeckschicht begünstigt werden. Durch den fehlenden Reaktionspartner bleibt eine solche Schicht weitestgehend intakt. Es kommt lediglich zu einer Reaktion zwischen Kohle und Siliziummonoxid zu Siliziumcarbid oder zu einer Kondensation an der Quarzoberfläche. Dies wird dadurch begünstigt, dass sich Quarz im Mikrowellenofen nicht erwärmen lässt, sodass die Oberflächentemperatur nicht zusätzlich durch Mikrowellen erhöht wird. Zusätzliche Mengen an Kohle führen jedoch zur vermehrten Bildung von Siliziumcarbid. Der Einsatz von zusätzlichem Quarz führt daher zwar zu einer vermehrten Bildung von Siliziummonoxid und damit auch einem zusätzlichen Verlust an Silizium, jedoch entsteht dadurch auch eine freie Siliziumschmelze.

Die Siliziumgewinnung basiert auf einem stöchiometrischen Gemisch aus Quarz und Kohle. In den hier gezeigten Experimenten besteht das stöchiometrische Gemisch aus zwei Teilen Quarzkies ($0,25 \text{ mol} = 15 \text{ g}$) und einem Teil Holzkohle ($0,5 \text{ mol} = 7,5 \text{ g}$). Um daher die Bildung von Siliziummonoxid zu ermöglichen ohne in die Stöchiometrie des Reaktionsgemisches einzugreifen, wird zusätzlich Quarz in den Randbereich des Tiegels eingebracht. Hierzu wurde eine eigene Einfüllhilfe entwickelt und mittels 3D-Druck gefertigt.

Um den Effekt der Quarzdeckschicht und Schüttung am Tiegelrand zu untersuchen, werden in einer Versuchsreihe die eingebrachten Mengen variiert und kombiniert. Abbildung 40 zeigt die Versuchsergebnisse der durchgeführten Versuche.

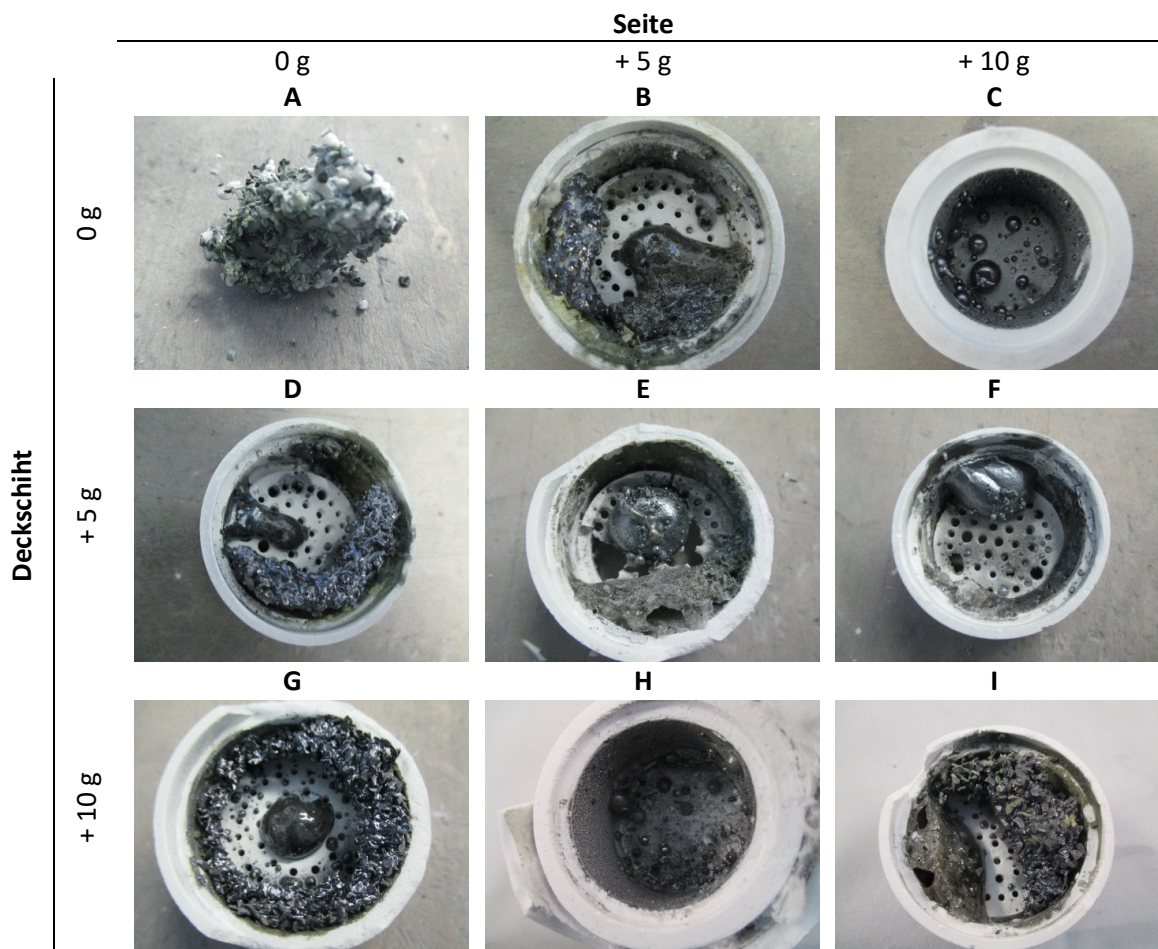


Abbildung 40: Ergebnisse der Versuchsreihe zur Einbringung einer zusätzlichen Quarzmenge in die Deckschicht oder an die Seite des Tiegels.

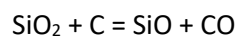
Je nach Versuchsaufbau treten unterschiedliche Materialphasen auf, die Rückschlüsse auf die wirkenden Mechanismen geben. Wie auch in anderen Laboröfen lässt sich aus einer stöchiometrischen Mischung aus Quarz und Kohle (Versuch A) kein Silizium gewinnen. Das Reaktionsprodukt ist eine poröse Mischung aus bräunlichen Strukturen des teils zu Siliziumcarbid umgesetzten Kohlenstoffs und geschmolzener Quarzreste.

Die Versuche D und G zeigen in den Randbereichen mit Silizium beschichtete Kohlenstoffstrukturen. Dies veranschaulicht die schrittweise Umsetzung von Kohlenstoff durch gasförmiges Siliziummonoxids zu Siliziumcarbid. Für die weitere, vollständige Umsetzung fehlt Quarz als Reaktionspartner.

Ein deutlicher Quarzüberschuss führt wie in den Versuchen H und I letztlich zu Quarzresten oder auch zum nahezu vollständigen Verlust des Reaktionsgemisches. Durch die großen Mengen an entstehendem Siliziummonoxid kann dieses nahezu vollständig entweichen. Die Kondensationsreaktion ist dabei nicht in der Lage das gesamte Siliziummonoxid zurückzugewinnen. Alternativ kann bei einem fehlenden Kontakt des Quarzes mit Kohlenstoff und Siliziumcarbid die Reaktion nicht weiter ablaufen. Es verbleiben Reste von Quarz, Kohlenstoff und Siliziumcarbid.

Das richtige Verhältnis von Quarz in der Deck- und Seitenschicht führt schließlich zu guten bis sehr guten Ergebnissen in den Versuchen B, C, E und F. Hier kann überwiegend eine freie Siliziumphase dargestellt werden.

Während die Einbringungen einer Quarz- oder Kohleschicht durchaus zweckmäßig ist, steht diese weiteren industriellen Überlegungen insofern entgegen, da eine Beschickung des Ofens mit unterschiedlichen Materialzusammensetzungen mit einem höheren Aufwand verbunden ist. Zweckmäßiger ist daher die Vorlage eines mit Quarz angereicherten Gemisches. Aus der obigen Versuchsmatrix ergibt sich für das molare Mischungsverhältnis von Quarz zu Kohle damit eine Spanne von 1:1,2 bis 1:1,5. Wird zusätzlicher Quarz in das Gemisch eingebracht, so ergibt sich jedoch nicht das erhoffte Ergebnis eines möglichst vollständig umgesetzten Versuchs. Dies scheint dem ablaufenden, mehrstufigen Reaktionsmechanismus Rechnung zu tragen, welcher wiederum durch die Körnung und somit Zahl der Kontaktstellen beeinflusst wird. Eine zusätzliche Beimengung von Quarz führt zu einer vermehrten Bildung von Siliziummonoxid nach der bereits bekannten Gl. 2.3:



Dadurch wird der enthaltene Kohlenstoff zu einem Großteil verbraucht. Das Einbringen einer Quarzschüttung im Randbereich wirkt diesem Effekt entgegen, da die Kontaktflächen zwischen den beiden Reaktionspartnern verringert werden. Es kommt damit zwar weiterhin zur Bildung von Siliziummonoxid, jedoch setzt im weiteren Verlauf rasch auch die Bildung von Siliziumcarbid ein. Dieses kann durch den nachlaufenden Quarz weiter zu Silizium reagieren.

Die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen lässt sich wie folgt charakterisieren:

- Während der Vorwärmphase wird der Versuch bestmöglich angepasst um einen nahezu vollständigen Energieeintrag zu erzielen.
- Durch den Batch-Prozess ist zur Ausbildung der für die Reaktion notwendigen Kondensationschicht ein Quarzüberschuss erforderlich, da nur so ausreichende Menge an Siliziummonoxid für die Kondensationsreaktion zur Verfügung stehen.
- Durch den sich ausbildenden Deckel bildet sich eine Kaverne, in der die an der Siliziumgewinnung beteiligten Reaktionen ablaufen. Dies entspricht dem Stand der Wissenschaft und Technik im Lichtbogenofen.

Die Reaktion zwischen Siliziumcarbid und Quarz bzw. Siliziummonoxid gilt in der Literatur als Siliziumbildungsreaktion. Neueste Erkenntnisse heben jedoch die Bedeutung der Kondensationsreaktion für die Siliziumausbeute hervor. Dasselbe Ergebnis legt auch die Betrachtung der Stoffbilanz der Versuche im Mikrowellenofen nahe.

4.1.4 Unterschiede in der Siliziumbildungsreaktion

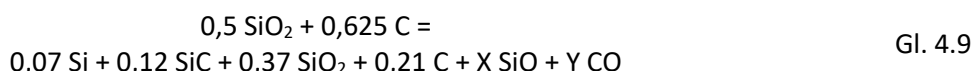
Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffractometry, XRD) mit anschließender Rietveld-Auswertung kann eine vollständige Stoff- und Massebilanz aufgestellt werden. Mithilfe der Rietveld-Auswertung können im Röntgenbeugungsdiagramm der XRD kristalline Phasen identifiziert werden, da jedes Muster der Röntgenbeugung charakteristisch für einen Stoff ist. Hierzu wird ein Quarz-Kohle-

Gemisch mit einem Quarzüberschuss in einem Bornitrid-Tiegel umgesetzt und dieser anschließend vollständig gemahlen. Durch die anschließende Analytik lässt sich die Zusammensetzung bestimmen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13: Zusammensetzung eines reagierten Tiegels.

Phase	Gew.-%	M [g]	n [mol]
SiC	3,60	6,3	0,12
C	0,08	1,4	0,12
SiO ₂	11,2	22,2	0,37
Si	2,0	2,0	0,07

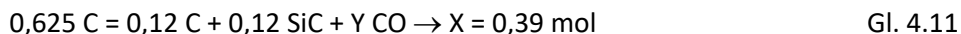
Aus der Zusammensetzung des Reaktionsprodukts lässt sich die nachfolgende Bilanzgleichung aufstellen:



Mithilfe der Stoffbilanzen können die noch fehlenden Koeffizienten X und Y bestimmt werden. Aus der Stoffbilanz für Silizium kann der Verlust an Siliziummonoxid berechnet werden:



Das gebildete Siliziummonoxid wird somit nahezu vollständig zurückgewonnen. Analog gilt für die Stoffbilanz des Kohlenstoffs:



Bezogen auf die Bildung von Silizium und Siliziumcarbid entstehen 0,14 mol und 0,24 mol Kohlenstoffmonoxid. Die theoretisch diskutierte Reaktion der gasförmigen Reaktionspartner



ist damit eher unwahrscheinlich, da diese den Verlust an Kohlenstoffmonoxid hätten begrenzen müssen. Die Bildung von Silizium und Siliziumcarbid gemäß der bekannten Bruttogleichungen



verbraucht 0,19 mol Quarz. Damit darf die freie Menge an Quarz nur 0,31 mol betragen. Da jedoch 0,37 mol im Produkt verbleiben, müssen 0,06 mol aus der Kondensationsreaktion des Siliziummonoxids stammen:



Damit ist die technisch relevante Bildungsreaktion nicht die Reaktion zwischen Siliziumcarbid und Siliziummonoxid, sondern die Bildung von Siliziummonoxid und dessen Kondensation. Vereinfacht ließe sich der in Abbildung 41 dargestellte Reaktionsmechanismus aufstellen.

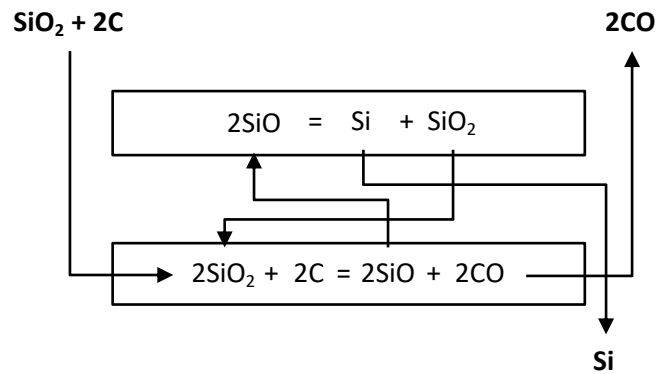
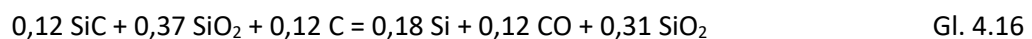


Abbildung 41: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.

Dabei reagieren Quarz und Kohle zunächst zu Siliziummonoxid. Durch die Kondensation hieraus bildet sich schließlich Silizium. Als Besonderheit gilt dabei, dass die Erwärmung des Kondensats nicht erneut zu einer Bildung von Siliziummonoxid führt, sondern das Silizium aus der Quarzmatrix gelöst werden kann. Die Gründe hierfür sind jedoch unbekannt [16].

Wird der entstandene Deckel wieder in die Reaktion einbezogen, so gilt:



Damit ist rein rechnerisch eine nahezu vollständige Ausbeute darstellbar. Unter Annahme des in Abbildung 41 gezeigten Reaktionsmechanismus ist das Ziel der Reaktionsbedingungen zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen die Bildung von Siliziummonoxid und dessen anschließende Kondensation. Zusammenfassend kann als Besonderheit der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen folgendes festgehalten werden:

- Wie aus der Stoffbilanz ersichtlich kann der Mikrowellenofen nahezu ohne Verluste an Siliziummonoxid betrieben werden, was zu einer hohen Ausbeute führt.
- Ein Großteil des gewonnenen Siliziums ist auf die ablaufende Kondensationsreaktion zurückzuführen. Dies heißt jedoch nicht, dass dies auch die primäre Siliziumbildungsreaktion ist. Dies kann weiterhin die Bildung von Silizium aus der Reaktion von Siliziummonoxid mit Siliziumcarbid nach Gl. 2.7 sein.
- Der zu Beginn der Reaktion zugeführte Quarzüberschuss ist lediglich zum Anfahren des Versuchs notwendig. Wie die Betrachtung des Reaktionsmechanismus in Abbildung 41 zeigt folgt die spätere Zugabe von Material der Stöchiometrie der Bruttoreaktionsgleichung.

Durch die Rückgewinnung des Siliziummonoxids liegt die erzielbare Ausbeute des Prozesses somit bei 98%, sofern sich das Material der Deckschicht wieder vollständig in den Prozess einbringen lässt.

4.2 Siliziumreinheit

Neben einer hohen Ausbeute und einem energieeffizienten Prozess ist die Siliziumreinheit der wohl wichtigste Parameter bei der Entwicklung von Verfahren zur Gewinnung von Silizium für Solarzellen. In der großtechnischen Produktion von Siliziummetall wird der Gehalt an Verunreinigungen im Silizium im Wesentlichen durch die eingesetzten Rohstoffe und die umgegebenen Werkstoffe bestimmt. Dabei werden die im Lichtbogenofen eingesetzten Elektroden durch den Verschleiß ebenfalls zu den Rohstoffen gezählt. Bereits der Wegfall der Elektroden im Mikrowellenofen hat daher einen Einfluss auf die Siliziumreinheit. Daher soll die Fragestellung beantwortet werden, welche Siliziumreinheit sich mit den heute am Markt verfügbaren Rohstoffen im Mikrowellenofen darstellen lässt.

Die Untersuchung teilt sich dabei in zwei Abschnitte. Dies ist zum einen die Untersuchung ausgewählter, konventioneller Rohstoffe - Quarzkies und Holzkohle - und zum anderen der Einsatz hochreiner Rohstoffe. Letztere müssen vor ihrem Einsatz zu Agglomeraten verarbeitet werden. Für den Einsatz in Solarzellen werden dabei die folgenden Verunreinigungen betrachtet [128]:

Akzeptoren:	B, Al
Donatoren:	P, As, Sb
Übergangsmetalle:	Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo
Alkali- und Erdalkalimetalle:	Na, K, Ca

Die chemischen Analysen werden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) am Fraunhofer Center für Silizium-Photovoltaik (CSP) durchgeführt.

4.2.1 Steigerung der Reinheit von Siliziummetall

Ein einfaches Modell zur Berechnung der Verunreinigungen im gewonnenen Silizium ist das sogenannte Boiling-Point-Modell [129]. Hiernach verbleiben alle Elemente, deren Siedepunkt oberhalb der betrachteten Prozesstemperatur liegt, im jeweiligen Produkt. Als Prozesstemperaturen werden die mit 2.000°C angenommene Reaktionstemperatur in der inneren Zone des Ofens, die Oberflächentemperatur mit rund 1.400°C und die Temperatur der Abgasfilter mit 160°C herangezogen. Als Produkte werden das schmelzflüssige Silizium, der gefilterte Silikastaub und das gefilterte Ofenabgas definiert. Abbildung 42 zeigt die angenommene Verteilung der Elemente auf die einzelnen Produkte in Abhängigkeit der Prozesstemperaturen.

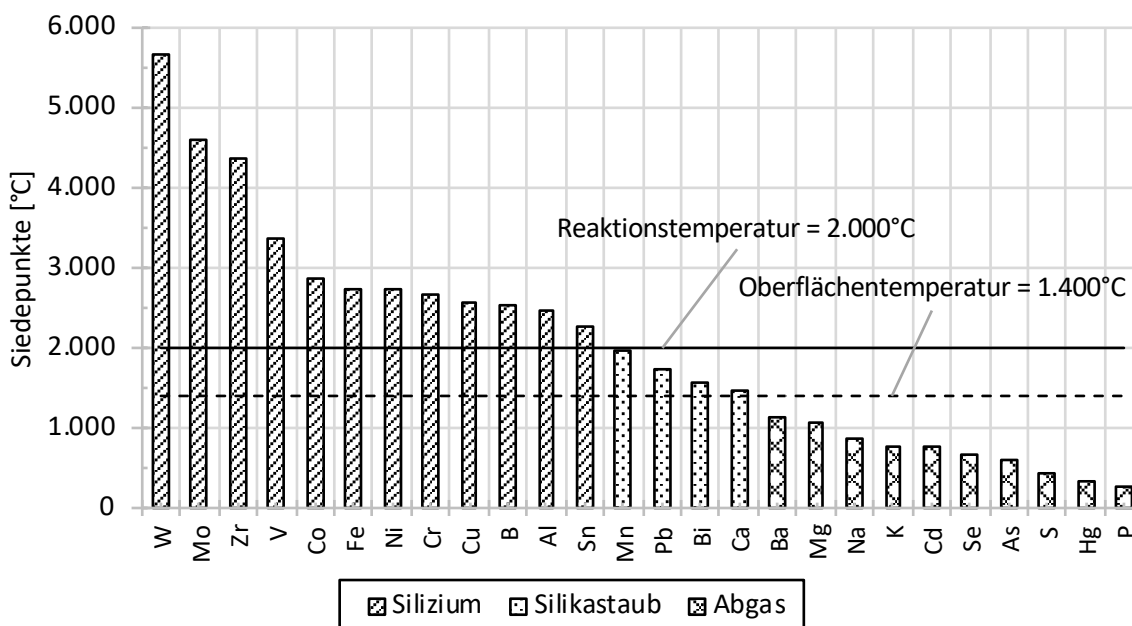


Abbildung 42: Verteilung der Elemente auf das schmelzflüssige Silizium, den Silikastaub und das Ofenabgas in Anlehnung an das Boiling-Point-Modell nach [129–131].

Aufgrund der hohen Siedepunkte der meisten Metalle verbleibt somit ein Großteil der in den Rohstoffen enthaltenen Elemente im gewonnenen Silizium. Obwohl das Modell die grundsätzliche Verteilung der Elemente von den Rohstoffen ins Silizium gut beschreibt, kommt es in der Realität zu Abweichungen. Abbildung 43 zeigt die gemessene Verteilung der Elemente auf die einzelnen Produkte und die jeweiligen Siedepunkte [131].

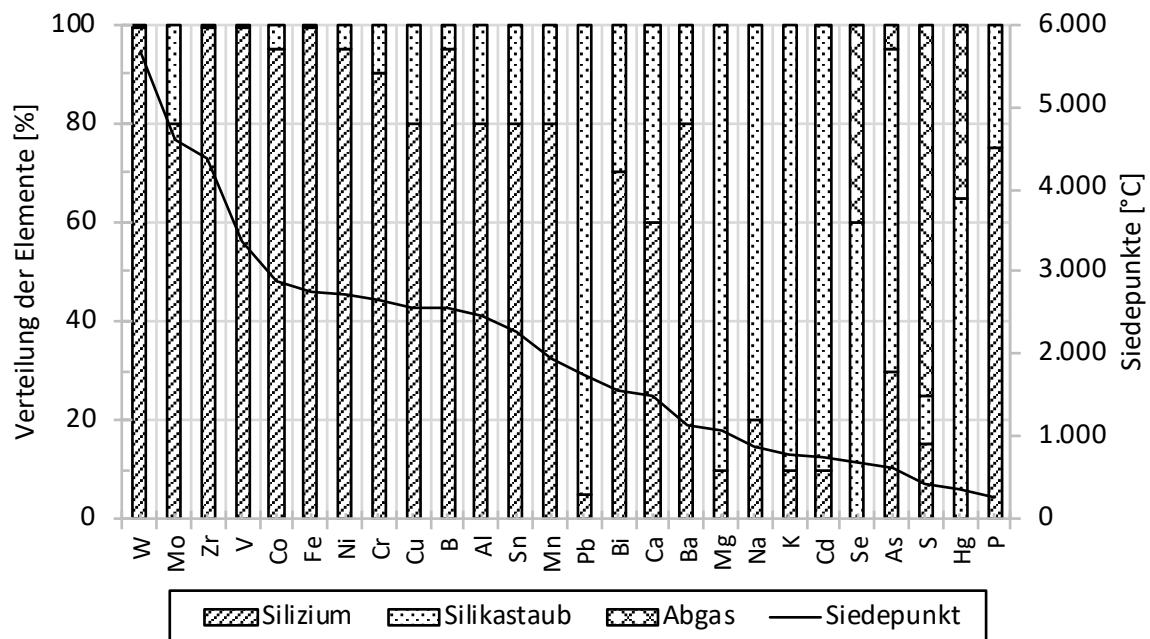


Abbildung 43: Gemessene Verteilung der Elemente auf das schmelzflüssige Silizium, den Silikastaub und das Ofenabgas nach [131].

Vor allem Bor und Phosphor, die für Solarzellen kritischen Verunreinigungen, finden sich primär im Silizium. Dies gilt abweichend vom Boiling-Point-Modell vor allem für Phosphor. Die Abweichungen der gemessenen Werte von der zu erwartenden Verteilung nach dem Boiling-Point-Modell werden dabei damit erklärt, dass sich das Boiling-Point-Modell auf die reinen Elemente bezieht. In der Realität liegen die Elemente jedoch als Verbindungen, z.B. mit Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff, vor. Dies hat wiederum einen Einfluss auf den Siedepunkt [130, 131].

Neben den Rohstoffen, Quarz und Kohle, tragen auch die Elektroden zum Eintrag von Verunreinigungen bei. Mit den angegebenen Werten für den Gehalt an Verunreinigungen in Quarz, Kohle und Elektroden [129, 132] wurden die Mittelwerte entsprechend des Materialverbrauchs je Kilogramm Silizium gewichtet [12]. Das Ergebnis ist Abbildung 44 zu entnehmen.

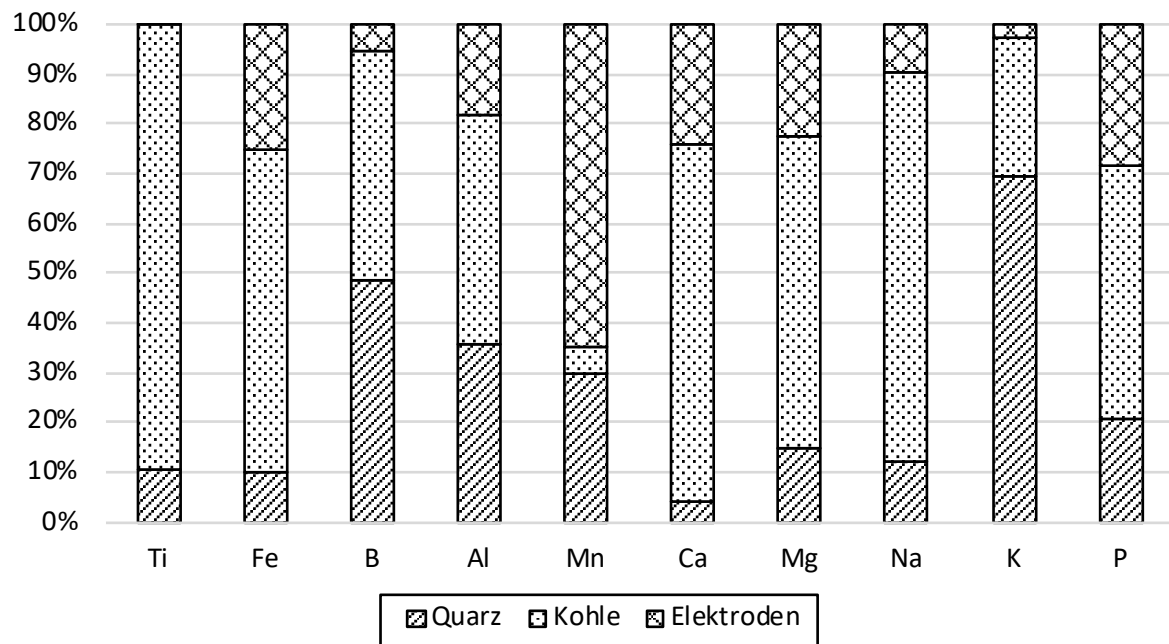


Abbildung 44: Quellen der einzelnen Verunreinigungen in der Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen [129].

Damit ist, basierend auf den Verunreinigungen in den eingesetzten Rohstoffen, allein durch den Wegfall der Elektroden eine Verbesserung der Siliziumreinheit von mindestens 20% möglich. Die theoretische Siliziumreinheit steigt von 98,5% auf rund 99%. Für den Nachweis wird daher eine Siliziumprobe im Mikrowellenofen erzeugt und die chemische Zusammensetzung analysiert. Zum Vergleich wird die Siliziumreinheit nach dem Boiling-Point-Modell und auf Basis der im Lichtbogenofen gemessenen Verteilung berechnet. Während die Siliziumreinheit im Mikrowellenofen bei 99,98% liegt, ergeben die Berechnungen jeweils nur eine Reinheit von 98,77% bzw. 98,78%. Die Siliziumreinheit im Mikrowellenofen ist damit größer als die zu erwartende Reinheit eines Siliziums aus dem Lichtbogenofen. Abbildung 45 zeigt die Analyse der im Mikrowellenofen erzeugten Siliziumprobe (MW) im Vergleich mit der nach dem Boiling-Point-Modell (BPM) und der auf Messungen (Real) berechneten Werte.

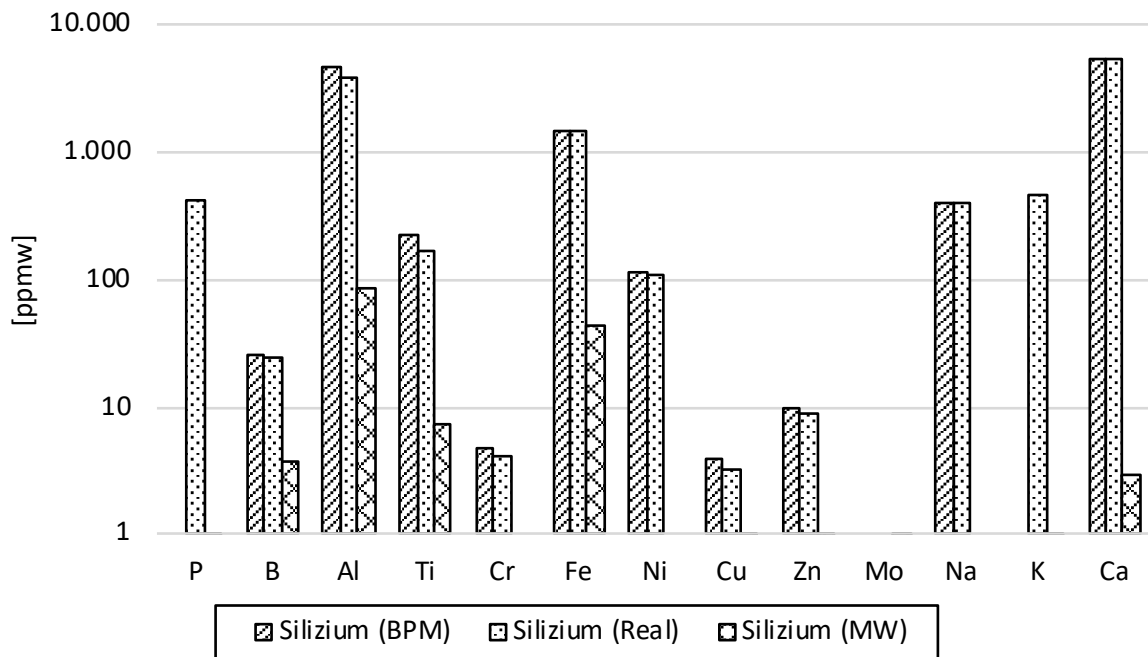


Abbildung 45: Vergleich einer Analyse einer im Mikrowellenprozess gewonnenen Siliziumprobe mit einer Referenzprobe aus dem Lichtbogenofen und den in den Versuchen eingesetzten Rohstoffen.

Die Analyse bestätigt damit die Erwartung, dass bereits der Wegfall der Elektroden zu einer besseren Siliziumreinheit führt. In dieser Betrachtung bleibt jedoch unberücksichtigt, dass die herangezogenen Referenzwerte einem bereits gereinigten Siliziummetall entsprechen. Silizium wird nach dem Abstich aus dem Lichtbogenofen durch Sauerstoff und der Zugabe von Schlacke raffiniert. Daher kann erwartet werden, dass der Qualitätsunterschied zwischen Silizium aus dem Lichtbogenofen und Silizium aus dem Mikrowellenofen noch deutlicher ausfallen würde, jedoch sind keine Vergleichswerte verfügbar.

Für die Versuche kommen weiterhin Bornitrid-Tiegel zum Einsatz, die nicht beschichtet sind. Damit ist eine Messung des Bor-Gehalts nicht möglich. Um auf Basis des theoretisch möglichen Werkstoffkonzepts dennoch einen Wert für Bor bestimmen zu können, werden separate Versuche im Quarz-Tiegel durchgeführt. Zwar kommt es dadurch zu einer Verunreinigung des Siliziums mit dem im Quarztiegel eingesetzten Sinterhilfsmitteln, jedoch liegt der Borgehalt des Quarztiegels unter dem Gehalt der eingesetzten Rohstoffe, was die Bestimmung des Borgehalts ermöglicht.

Abbildung 46 gibt eine Übersicht über die Reinheit der gewonnenen Siliziumproben aus dem Mikrowellenprozess in einer chronologischen Reihenfolge. Die Verbesserung in der Siliziumreinheit ab dem Jahr 2014 lässt sich durch die vollständige Umsetzung des Reaktionsgemisches und eine kontaminationsarme Probenahme erklären. Dies ist durch den Einsatz des in Kapitel 3.4 beschriebenen, modularen Tiegels möglich.

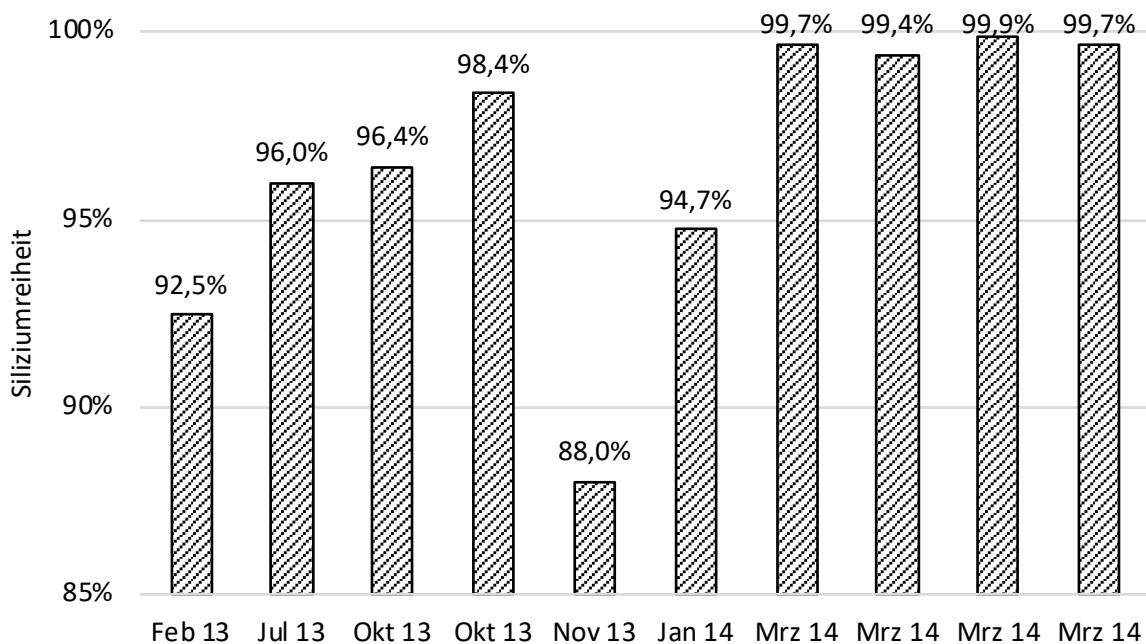


Abbildung 46: Qualität des im Mikrowellenofen gewonnenen Siliziums.

Für die mögliche Siliziumreinheit lässt sich damit folgendes zusammenfassen:

- Der Wegfall der im Lichtbogenofen nötigen Elektroden und die damit verbundene Steigerung der Siliziumreinheit kann im Mikrowellenofen experimentell bestätigt werden.
- Die aus konventionellen Rohstoffen erzielbare Siliziumreinheit, wie sie mit dem Prozess im Lichtbogenofen vergleichbar ist, liegt bei 99,98% und somit deutlich über der erzielbaren Reinheit von 98,5%. Wird das gesamte, durch die ICP-MS messbare Spektrum an Elementen berücksichtigt, liegt die Reinheit bei 99,95%.

Damit ist der Mikrowellenofen in der Lage eine höhere Siliziumreinheit als der in dieser Stufe üblicherweise eingesetzte Lichtbogenofen darzustellen.

4.2.2 Ansätze der Direktreduktion im Mikrowellenofen

Das Konzept der Direktreduktion von Solarsilizium setzt auf den Einsatz von Rohstoffen, die in ihrer Qualität mit dem gewünschten Silizium vergleichbar sind. Da mit steigender Reinheit der Rohstoffe die Partikelgröße abnimmt, müssen die Rohstoffe vor ihrem Einsatz im Mikrowellenofen agglomeriert werden.

Für den Einsatz im Mikrowellenofen ist dabei zunächst die thermische Beständigkeit der Pellets entscheidend. Zerfallen die gefertigten Pellets im Laufe der Erwärmung, kann das feinpulverige Material nicht weiter zu Silizium reagieren, da vor allem feinkörniges Material die Permeabilität des Gemisches herabsetzt und somit die in der Gasphase ablaufenden Reaktionen behindert [13]. Zur Überprüfung der thermischen Stabilität werden die gefertigten Pellets schlagartig auf 1.000°C erwärmt. Das Pelletieren der Rohstoffe mit Wasser führt nach einer ersten Trocknung bei 100°C zu stabilen Pellets, die jedoch bei schockartiger Erwärmung im Widerstandsofen zerfallen. Abhilfe schafft der Einsatz geeigneter Bindemittel [133]. Dabei gilt auch hier wieder, dass die Bindemittel den Reinheitsanforderungen entsprechen müssen. Ein erprobter Binder ist dabei Saccharose, umgangssprachlich als Zucker bezeichnet [6, 7]. Bereits der im Einzelhandel erhältliche Raffinade-Zucker besitzt eine Reinheit von mindestens 99,7% [134] und ist damit für den gewünschten Zweck geeignet.

Für die Herstellung geeigneter Pellets mit einem Durchmesser von bis zu 10 mm können verschiedene Methoden genutzt werden. Im Rohstoffbereich und der Metallurgie stellt die Rollagglomeration auf einem Pelletier-Teller eine kostengünstige und vor allem großtechnische Lösung mit Durchsätzen von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr dar [135]. Da die Rohstoffe jedoch vermischelt werden müssen, können beide Prozessschritte, Mischen und Pelletieren, auch durch Intensivmischer, z.B. von der Firma Eirich, abgebildet werden [136]. Eine im Labor einfache und vor allem kostengünstige Lösung ist der Einsatz von Silikonformen. Die Idee dazu wurde aus der Lebensmittelindustrie entlehnt. Für diese Arbeit werden Silikonformen genutzt, in denen sich Würfel mit $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ herstellen lassen.

Die Einzelschritte zur Herstellung geeigneter Pellets können wie folgt beschrieben werden:

1. Herstellen einer Zuckerlösung durch Auflösen von Zucker in destilliertem Wasser und Einrühren von Quarzmehl und Carbon Black in die Zuckerlösung zur Herstellung einer pastösen Masse.
2. Die Formgebung erfolgt über das Befüllen geeigneter Würfelformen mit einem Volumen von $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$.
3. Die geformten Pellets werden im Widerstandsofen bei 105°C getrocknet. Die enthaltende Saccharose bildet hierbei Feststoffbrücken und führt zu form- und hitzebeständigen Pellets.

Die fertigen Pellets zeigt Abbildung 47.



Abbildung 47: Fertige Pellets aus Quarz und Carbon Black mit Zucker als Bindemittel.

Um Verunreinigungen während der Herstellung der Pellets zu vermeiden, wird für die Verarbeitung auf Materialien und Geräte aus Quarzglas zurückgegriffen. Vor allem die Quarzpartikel führen zu sichtbarem Abrieb an den eingesetzten Glasgeräten. Daher werden die Pellets vor dem direkten Einsatz im Mikrowellenofen hinsichtlich ihrer Reinheit untersucht. Die Konzentration der einzelnen Elemente als

Ergebnis der ICP-MS-Analytik in den Pellets im Vergleich mit den eingesetzten Rohstoffen Quarzmehl, Carbon Black und Zucker zeigt Abbildung 48. Die Reinheit der Pellets liegt bei 99,997%.

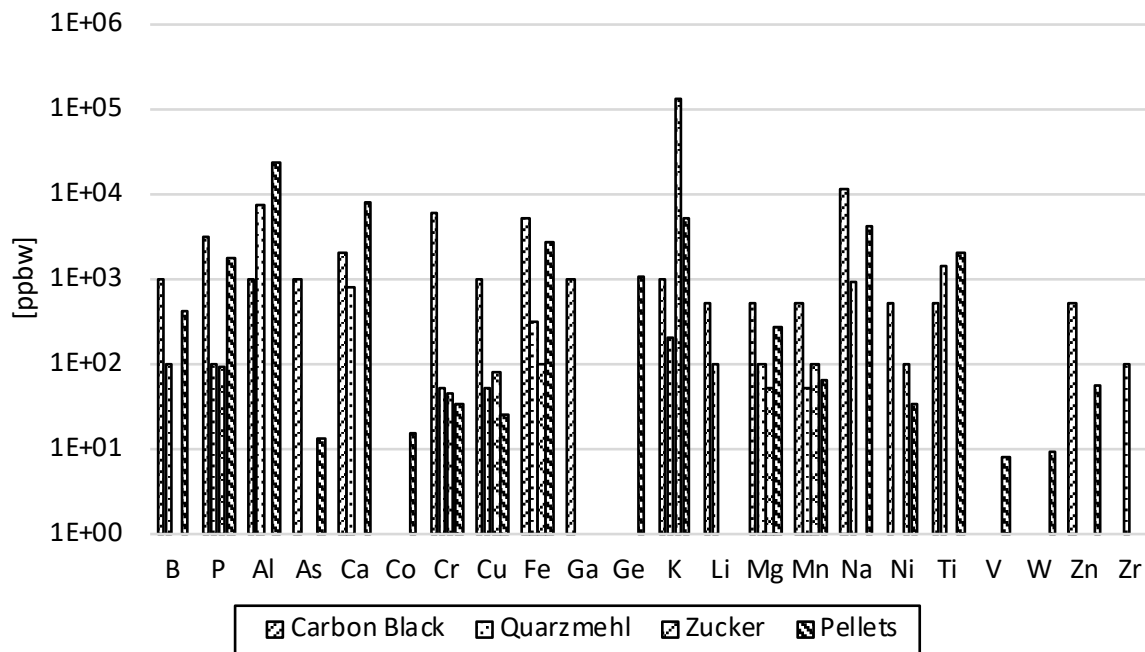


Abbildung 48: ICP-MS-Analyse der aus Quarz und Carbon Black gefertigten Pellets sowie den eingesetzten Rohstoffen.

Mit den zwei beschriebenen Verfahren können hochreine Pellets hergestellt werden, die sich hinsichtlich der Reinheit für die Untersuchung der Direktreduktion im Mikrowellenofen eignen.

Für die nachfolgende ICP-MS-Analyse der darstellbaren Siliziumqualität muss zudem, wie auch beim Einsatz konventioneller Rohstoffe im vorigen Kapitel, eine freie Siliziumphase dargestellt werden und möglichst kontaminationsarm entnommen und analysiert werden. Dies erfordert den vollständigen Umsatz der Pellets zu Silizium. Wie auch beim Einsatz eines stöchiometrischen Gemisches aus Quarz und Kohle entsteht auch hier im Mikrowellenofen kein Silizium (siehe Kapitel 4.1.3). Zwar führt der Einsatz einer zusätzlichen Quarzschicht zum gewünschten Ergebnis, doch entspricht der eingesetzte Quarz für die Deckschicht nicht der Reinheit des eingesetzten Quarzmehls, was somit eine Verunreinigungsquelle darstellt. Aus den vorherigen Versuchen mit konventionellen Rohstoffen hat sich gezeigt, dass ein Quarzüberschuss benötigt wird. Daher wird die Zusammensetzung der Pellets systematisch zu quarzreicheren Pellets verändert und der Molanteil von Quarz zu Kohle in einer Spanne von 1:1 bis 1:2 mit einer Schrittweite von 0,1 variiert. Pellets mit einem molaren Verhältnis von Quarz zu Kohle von 1:1,4 lassen sich vollständig und unter stabilen Versuchsbedingungen zu Silizium umsetzen. Die Pellets eignen sich ohne Zugabe weiterer Deckschichten zur Herstellung von Silizium im Mikrowellenofen.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit konventionellen Rohstoffen zeigt sich hier besonders deutlich die Bildung von Siliziummonoxid. Dabei kondensiert das freiwerdende Siliziummonoxid zu faserigen Strukturen beim Austritt aus der Oberfläche des Reaktionsgemisches. Am Tiegelboden erfolgt eine vollständige Umsetzung der Pellets zu Silizium. Beides ist in Abbildung 49 dargestellt.



Abbildung 49: SiO -Kondensat auf der Tiegelfläche (links) und entstandenes Silizium (rechts).

Zusammenfassend gilt für die Herstellung und den Einsatz von Pellets als Grundlage der Direktreduktion von Solarsilizium im Mikrowellenofen:

- Saccharose (Zucker) ist ein geeignetes Bindemittel, um formstabile Pellets herzustellen.
- Für den direkten Einsatz homogener Pellets ist ein Quarzüberschuss erforderlich. Dieser liegt, wie die Versuche mit konventionellen Rohstoffen zeigen, bei einem molaren Verhältnis von Quarz zu Kohle von 1:1,4.
- Im Gegensatz zu konventionellen Rohstoffen zeigt sich deutlich faserartiges Kondensat des Siliziummonoxids an der Tiegelfläche, was auf eine verstärkte Bildung von Siliziummonoxid und somit eine höhere Reaktionsrate hinweist.

Auf Basis der entwickelten Zusammensetzung der Pellets werden Versuche zur Siliziumreinheit durchgeführt. Das Ergebnis der ICP-MS-Analyse des aus den zuvor hergestellten Pellets gewonnenen Siliziums zeigt Abbildung 50. Die Siliziumreinheit liegt bei 99,995%.

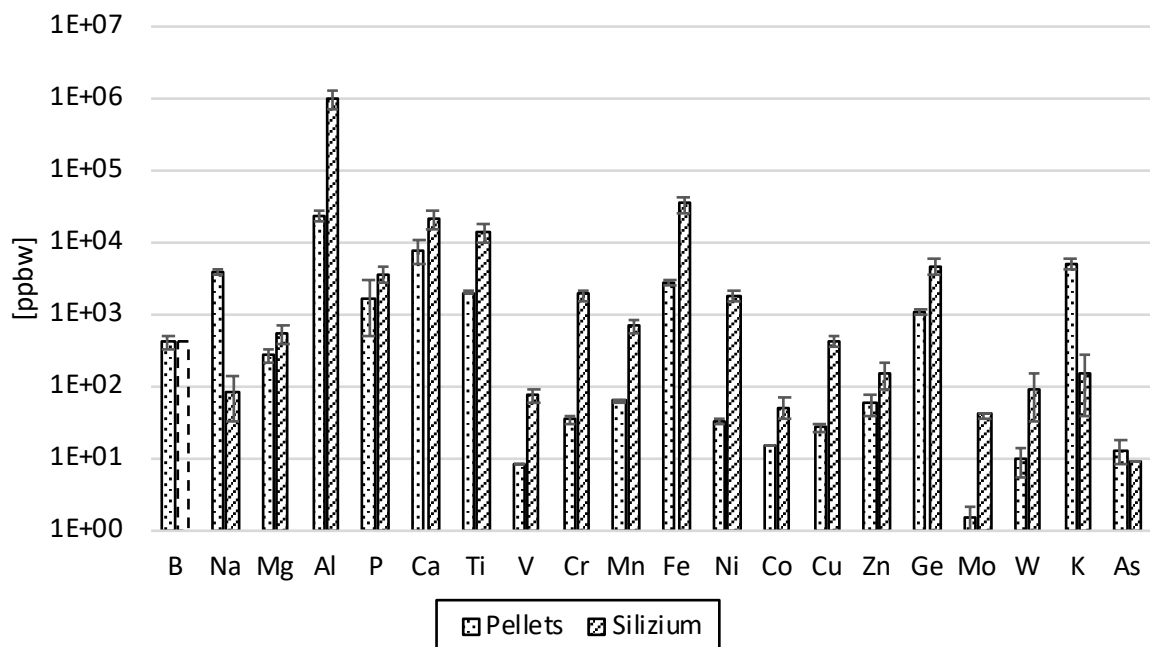


Abbildung 50: ICP-MS-Analyse der aus Quarz und Carbon Black gefertigten Pellets sowie dem daraus gewonnen Silizium. Da ein Umsatz der Pellets im Bornitrid-Tiegel erfolgt konnte der Bor-Gehalt im Silizium nicht ermittelt werden.

Bei einer Vielzahl von Elementen liegt der im Silizium gemessene Gehalt an Verunreinigungen oberhalb der Werte der Pellets. Insbesondere sind Werte für Aluminium und Eisen um ein bis zwei Zehnerpotenzen größer. Die Qualität des im Mikrowellenofen gewonnen Siliziums richtet sich, wie auch im Lichtbogenofen, primär nach der Reinheit der eingesetzten Rohstoffe. Aufgrund der hohen Reinheit der in der Direktreduktion eingesetzten Rohstoffe wird jedoch auch der Einfluss der Werkstoffe sichtbar. Auffällig sind vor allem die hohen Werte für Aluminium, die sich wiederholt in verschiedenen Proben finden. Dies ist selbst dann der Fall, wenn sich nachweislich in den Rohstoffen und Pellets nur wenige ppm Aluminium befinden. Damit ist auszuschließen, dass die Herstellung der Pellets zum Eintrag von Aluminium führt. Auch die Analyse der eingesetzten Bornitrid-Tiegel zeigt keinen Aluminiumgehalt, der eine Erklärung für die ermittelten Werte im Silizium liefert.

Nicht auszuschließen ist jedoch die Vorbereitung der Probe. Da sich zwischen beiden Tiegeln Isolationswolle befindet, können deren Fasern in den Tiegel gelangen oder auch durch Kontakt übertragen werden. Dies ist der Fall, wenn ein Pellet beim Einfüllen auf den Rand des Tiegels fällt. Nicht auszuschließen ist zudem der Eintrag von Verunreinigungen aus der umgebenden Atmosphäre [137]. Eine Vielzahl von Untersuchungen hat dabei den Eintrag von Kohlenstoff in die Siliziumschmelze nachgewiesen. Dabei liegt der Kohlenstoffeintrag aus den im Ofen befindlichen Komponenten wie dem Graphitheizer, die nicht in Kontakt mit der Schmelze sind, oberhalb der Sättigungsgrenze von Kohlenstoff in Silizium, was zu Siliziumcarbidbildung in der Schmelze führt [138]. Da bekannt ist, dass die Isolationswerkstoffe ebenfalls noch ausgasen, ist ein vergleichbarer Effekt möglich, sowie ein Abtrag von faserigen Partikeln aus den eingesetzten Isolationswerkstoffen [139]. Im Gegensatz zur Kristallisation ist die Siliziumschmelze jedoch nicht frei zugänglich, was den Eintrag aus der Atmosphäre erschwert. Ein solcher Vorgang kann technisch durch die Einhausung der offenen Oberfläche weiter minimiert werden.

Für die Siliziumgewinnung aus Pellets lässt sich festhalten, dass:

- sich mit den hier ausgewählten Rohstoffen Pellets mit einer Reinheit von 99,997% als Ausgangsmaterial für die Siliziumgewinnung herstellen lassen.
- der Gehalt an Aluminium in den produzierten Siliziumproben stark schwankt und von wenigen ppm bis zu einigen tausend ppm reicht. Der Kontaminationsursprung des Siliziums mit Aluminium kann nicht zweifelsfrei geklärt werden.
- die dargestellte Siliziumqualität, je nach Aluminiumgehalt, zwischen 99,88 - 99,992% liegt.

Der Einsatz hochreiner Rohstoffe steigert die Siliziumreinheit um eine weitere Potenz auf einen Wert von mehr als 99,99%. Dies entspricht den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten, vergleichbaren Projekten zur Direktreduktion gewonnenen Siliziumqualitäten vor einer anschließenden Raffination.

5 Industrieller Lösungsansatz

Die Preise für konventionelle, hochreine Rohstoffe für die Direktreduktion liegen bei bis zu 4,5 \$/kg Silizium [4, 55]. Es ist nicht davon auszugehen, dass die bisher betrachteten Rohstoffe günstiger werden, sodass mit der Untersuchung alternativer Rohstoffe begonnen wurde. Nachwachsende Rohstoffe stellen eine vielversprechende Alternative im Vergleich mit den bisher verwendeten, konventionellen Rohstoffen dar.

Neben den Rohstoffkosten ist der Energieaufwand ein weiterer Kostenfaktor. Dieser ist dabei heute nicht nur direkt, sondern zukünftig wahrscheinlich verstärkt auch über den Erwerb von CO₂-Zertifikaten zu berücksichtigen [140]. Durch die Regulierung von CO₂-Emissionen durch Zertifikate geht dabei die Energieerzeugung in die Kostenbilanz ein. Je nach Produktionsstandort wird dabei unterschiedlich viel CO₂ aus der Stromerzeugung emittiert. Dies gilt dabei nicht nur für indirekte Emissionen, sondern auch für die Freisetzung von CO₂ als eines der Reaktionsprodukte in der carbothermischen Siliziumgewinnung. In diesem Kapitel soll daher die Fragestellung beantwortet werden, welchen Energie- und Kostenaufwand das Verfahren im industriellen Maßstab erfordert.

Das Thema der Nachhaltigkeit wird hier primär aus dem Blickwinkel der Kostenreduktion betrachtet. Vor allem Reishülsenasche (engl. Rice Hull Ash, RHA) wird in einer Vielzahl von Publikationen als Rohstoff für die Siliziumgewinnung betrachtet [141–143]. Dabei wird jedoch vernachlässigt, dass dies nur einer der notwendigen Rohstoffe für die carbothermische Gewinnung von Silizium ist. Publikationen zu alternativen Kohlenstoffquellen finden sich jedoch kaum. Lediglich Dow Corning [6] und RSI Silicon [60] haben den Einsatz von Kohlenstoff aus Zucker betrachtet. Durch den Anteil von zwei Teilen Quarz und einem Teil Kohle, ist die Untersuchung kostengünstiger Rohstoffe als Ersatz für Quarz jedoch verständlich.

5.1 Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen

Ein bereits heute in der industriellen Gewinnung von Silizium eingesetztes Reduktionsmittel ist Holzkohle. Diese stellt bereits einen nachwachsenden Rohstoff dar. Vor allem die Firmen Elkem (Norwegen) [144] und RIMA (Brasilien) [145] untersuchen die Herstellung und den Einsatz von Holzkohle für die Gewinnung von Silizium als CO₂-neutrale Rohstoffquelle. Durch die große Oberfläche und damit einhergehende Reaktivität ist Holzkohle ein zur Erzielung einer hohen Ausbeute ideales Reduktionsmittel. Demgegenüber steht der hohe Gehalt an Verunreinigungen durch den Aschegehalt. Gerade der Phosphorgehalt ist mit bis zu 300 ppm verglichen mit anderen Kohlenstoffen hoch [131].

Wie auch bei RHA stellt der Einsatz von Neben- oder Abfallstoffen als Kohlenstoffquelle eine vielversprechende Rohstoffquelle dar. Projekte zur Gewinnung von Kohlenstoff aus der Verwertung von Abfall- oder Reststoffen sowie nachwachsenden Quellen sind beispielsweise die Herstellung von Carbon Black aus Altreifen [146–148] oder Biogas [149, 150]. Vor allem die geringe Reinheit des so gewonnenen Carbon Blacks mit 93–97% [151] und hohen Kosten verglichen mit der Primärproduktion [148] erlauben heute keinen Einsatz in der Gewinnung von Silizium für Solarzellen. In dieser Arbeit wurde daher ein anderer Rohstoff betrachtet, der bereits in der Herstellung von Pellets zum Einsatz kommt – Saccharose oder umgangssprachlich Zucker mit der Summenformel C₁₂H₂₂O₁₁. Um einen reinen Kohlenstoff aus Saccharose zu erhalten, wird diese pyrolysiert. Zucker bietet den Vorteil, dass das Produkt als Lebensmittel bereits eine Aufreinigung durchlaufen hat. Dabei wird Zucker mehrfach kristallisiert, sodass ähnlich der Kristallisation von Silizium, Verunreinigungen ausgetrieben werden.

Ziel der Pyrolyse von Zucker ist die Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff. Dies geschieht durch ein thermisches Aufbrechen der chemischen Bindungen. Die so entstehenden Radikale führen zu einer Vielzahl von Reaktionen. Die dabei entstehenden Pyrolysegase wie Methan (CH₄), Kohlenmonoxid

(CO), Wasserdampf (H₂O) oder auch Wasserstoff (H₂) verlassen das Produkt. Zurück bleibt ein fester Kohlenstoff. Mit steigender Pyrolysetemperatur steigt dabei auch der Anteil des festen Kohlenstoffs im Produkt [133].

Der Zucker wird von der Nordzucker AG, welche ihren Zucker aus Zuckerrüben gewinnt, über den Einzelhandel bezogen. Da der Zucker bei der Pyrolyse vollständig verflüssigt wird, ist die Körnung des Zuckers vernachlässigt, obwohl gröbere Strukturen den Eintrag der Temperatur behindern könnten. Der bei der Pyrolyse entstehende Schaum muss für die weiteren Prozessschritte zerkleinert werden und wird anschließend klassiert. Abbildung 51 gibt eine Übersicht über den Prozessablauf vom Zucker bis zum Silizium.

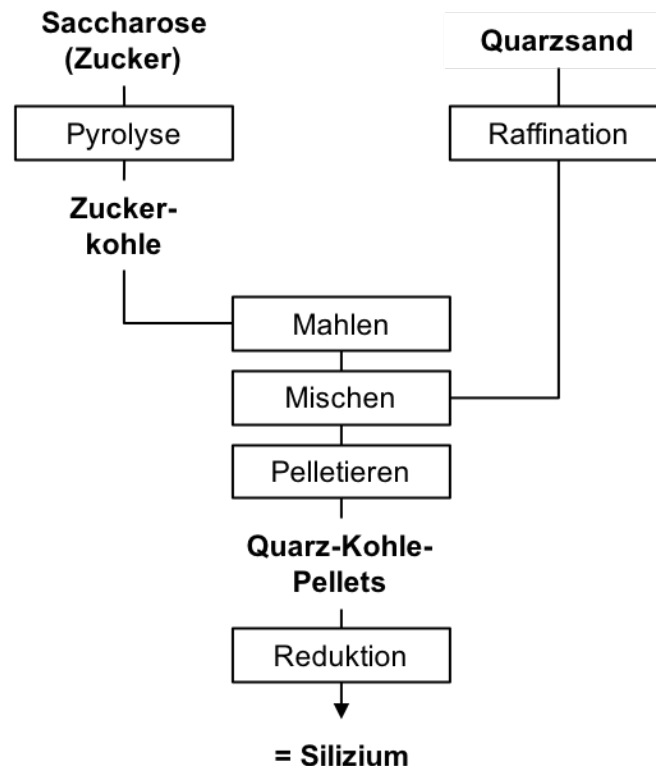


Abbildung 51: Prozessfluss zur Gewinnung von Silizium aus Zucker und Quarzsand.

Durch die Freisetzung der Pyrolysegase kommt es zu einem Aufschäumen des Zuckers bei einer deutlichen Volumenzunahme und gleichzeitigen Massenabnahme. Die Ausbeute beträgt dabei rund 15%, wobei noch rund 10% flüchtige Bestandteile enthalten sind [133]. Die durch die Pyrolyse freigesetzten Gase führen zu einer deutlichen Vergrößerung der Oberfläche. Diese ist mit 314-333 m²/g deutlich größer als die innere Oberfläche der verwendeten Holzkohle 114m²/g [133]. Dies erklärt die sehr gute Reaktivität der Zuckerkohle.

Die Prozesseigenschaften von Zuckerkohle unterscheiden sich jedoch stark von Holzkohle und erfordern größere Volumina, um dieselbe Masse umsetzen zu können. Das Ergebnis der chemischen Analyse der Zuckerkohle ergibt eine Reinheit von 99,97%. Die Elementanalyse ist Abbildung 52 zu entnehmen.

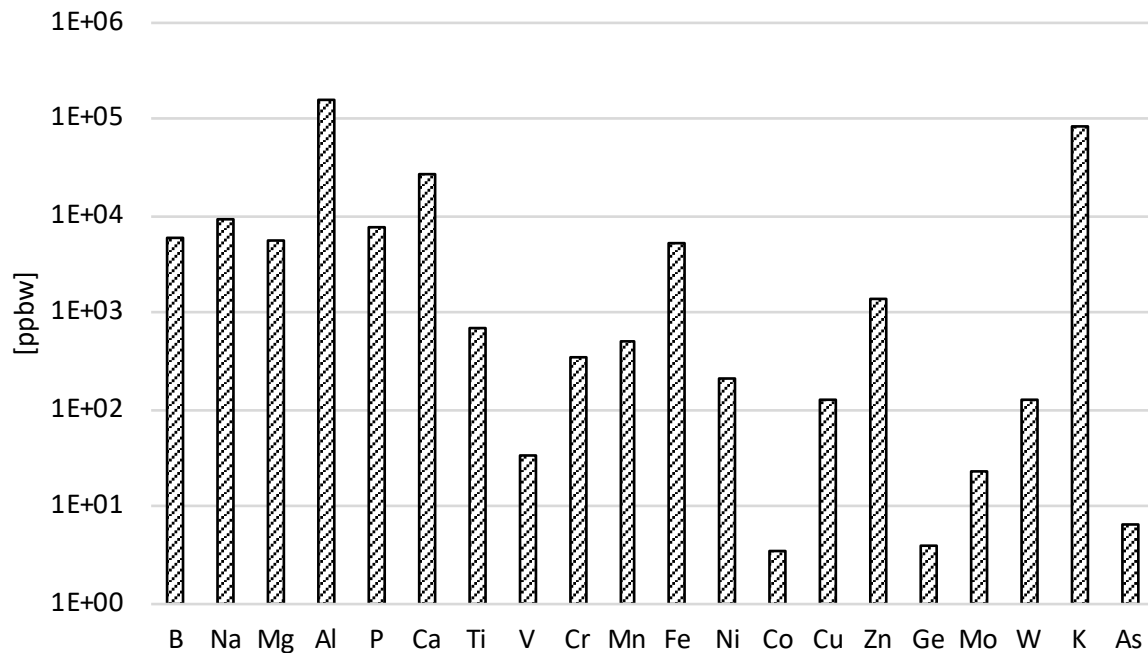


Abbildung 52: ICP-MS Analyse der aus Raffinade-Zucker der Firma Nordzucker gewonnenen Zuckerkohle.

Hohe Verunreinigungswerte finden sich für Aluminium, Calcium und Kalium. Bor und Phosphor liegen mit 5,8 bzw. 7,6 ppmw für die ersten Versuche zur Verkokung des Zuckers in einem akzeptablen Bereich.

In den ersten Versuchen mit Zuckerkohle und aus Zuckerkohle hergestellten Pellets zeigen sich teils heftige Ausgasungen und hohe Oberflächentemperaturen von bis zu 1.700°C, was eine Reduktion der Leistung während des Versuchs erforderlich macht. Letztendlich kann festgestellt werden, dass eine Zuckerkohle, welche die erforderlichen Eigenschaften einer guten Mikrowellenabsorption und eines geringen Anteils an flüchtigen Bestandteilen besitzt, sich grundsätzlich für die Siliziumherstellung im Mikrowellenofen eignet. Die Siliziumqualität liegt bei 99,981%.

Werden Reishülsen oder Getreidespreu verbrannt, so entsteht eine amorphe Asche mit einem Siliziumdioxid-Anteil zwischen 85-95% [152]. Eine Aufreinigung der Asche ist dabei durch Säurewaschung oder Fällung aus einer wässrigen Lösung möglich. Bereits 1980 reichte die Firma Exxon (USA) ein Patent zur Herstellung von Silizium aus RHA ein [153]. Grundsätzlich kann RHA auf zwei Arten zur Produktion von Silizium eingesetzt werden. Zum einen als Lieferant eines reinen, hochreaktiven Siliziumdioxids, zum anderen als Komposit-Material aus Siliziumdioxid und Kohlenstoff. Dieser Ansatz wurde Anfang der 2000er-Jahre von der Firma Mayaterials (USA) aufgegriffen [143, 154]. Mayaterials nutzt dabei verschiedene Prozessschritte wie Mahlen und Säurewaschung, um eine hochreine Asche mit einer Qualität von bis zu 99,9999% herzustellen. Wird diese Asche mit Carbon Black zu Pellets verarbeitet und im Labor-Lichtbogenofen umgesetzt, entsteht ein Silizium mit einer Reinheit von bis zu 99,99% [154].

Durch eine gezielte Steuerung des Verbrennungsvorgangs kann jedoch nicht nur eine hochreine siliziumdioxidhaltige Asche gewonnen werden, sondern eine für die Siliziumgewinnung geeignete Mischung aus Siliziumdioxid und Kohlenstoff [153]. Die Zugabe von Kohlenstoff in Form von Carbon Black kann so entfallen, was zu einer weiteren Kostensenkung führt [154].

Um den Einsatz von Siliziumdioxid aus der Veraschung von Getreidehülsen im Mikrowellenofen zu erproben, wird Gerstenspreu verascht. Ähnlich wie die Herstellung der Zuckerkohle wird die Spreu im

Widerstandsofen bei Temperaturen von 900°C verascht. Die Temperatur hat dabei einen Einfluss auf die Kristallisation. So zeigt eine XRD-Analyse einen kristallinen Anteil von rund 70% und 30% amorphes Siliziumdioxid. Die Spreu und die gewonnene Asche zeigt Abbildung 53.



Abbildung 53: Dinkelspreu (links) und die daraus gewonnene Asche (rechts).

Die aus Dinkelspreu gewonnene Asche weist eine Reinheit von rund 89% auf. Das Ergebnis der Elementanalyse zeigt Abbildung 54.

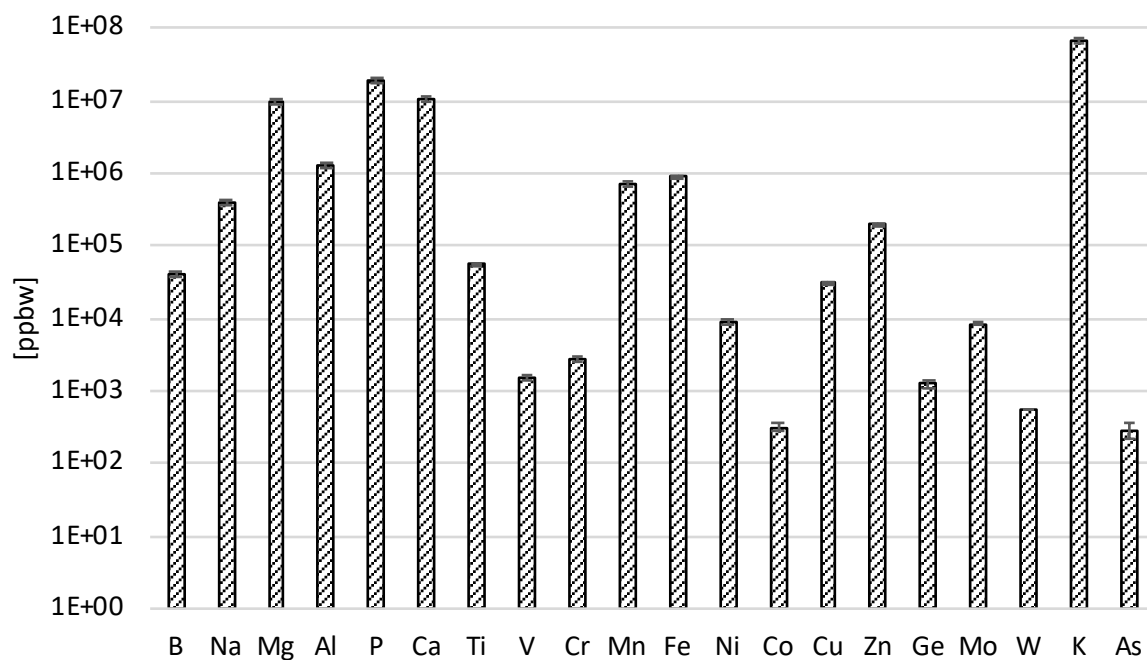


Abbildung 54: ICP-MS Analyse der aus Dinkelspreu gewonnenen Asche.

Während die erzeugte Zuckerkohle mit einer Qualität von fast 99,99% mit den bisherigen konventionellen Rohstoffen vergleichbar ist, ist der Verunreinigungsgehalt der Asche deutlich zu hoch. Dies gilt neben Metallen vor allem für Bor und Phosphor mit 40 bzw. 162 ppmw. Eine höhere Reinheit ist dabei nur über eine geeignete Aufbereitung der Asche mit den zuvor beschriebenen Verfahren möglich. Dennoch wurde für den Nachweis der Eignung eines solchen Materials zum Einsatz im Mikrowellenofen Spreu mit Carbon Black zu Pellets verarbeitet und erfolgreich zu Silizium umgesetzt.

Für den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen in der Direktreduktion von Solarsilizium lässt sich zusammenfassend festhalten:

4. Asche aus Reis- oder Getreidehülsen sowie Zuckerkohle sind technisch geeignete Alternativen zu konventionellen Rohstoffen.
5. Die direkte Gewinnung einer Reishülsenasche mit dem gewünschten SiO_2 -C-Verhältnis stellt eine vielversprechende Alternative als kostengünstige Rohstoffquelle dar.
6. Durch die geringe Dichte und große Oberfläche muss die Pelletierung und der Umsatz der Pellets im Mikrowellenofen angepasst werden.

Nachwachsende Rohstoffe sind nicht nur aus Nachhaltigkeitsaspekten ein sinnvoller Ersatz für bergmännisch gewonnene Rohstoffe Quarz und Kohle, sondern bieten vor allem das benötigte Kostensenkungspotenzial für eine wirtschaftliche Direktreduktion. Die von der Firma Mayaterials für die Aufbereitung der RHA prognostizierten Rohstoffkosten liegen lediglich bei 1,66 \$/kg Silizium [4, 154].

5.2 Industrieller Lösungsansatz

Das Thema Skalierbarkeit ist eng mit der Wirtschaftlichkeit verknüpft. Gerade aus Kostengründen gelten kontinuierliche Verfahren in der Industrie als vorteilhaft, da sie die Zahl notwendiger Arbeitsschritte und somit Stillstand verringern können. Aus der industriellen Siliziumgewinnung ist zudem ein Trend zu immer größeren Lichtbogenöfen erkennbar. Der weltweit größte Ofen mit einer Anschlussleistung von 43 MW liefert heute 32.000 Tonnen Silizium pro Jahr [131, 155]. Maßgeblich für den Skalierungsgedanken ist dabei die Senkung der Investitionskosten und der spezifischen Abschreibungen. Ein industrielles, alternatives Mikrowellenverfahren muss daher sowohl kontinuierlich betrieben werden können, als auch technisch einfach und somit kostengünstig aufgebaut sein.

Die Überlegungen zur Skalierung des Mikrowellenverfahrens lassen sich daher wie folgt zusammenfassen, wobei Parallelen zur heutigen industriellen Siliziumgewinnung erkennbar sind:

- Skalierung der Reaktionszone zum Umsatz der größtmöglichen Siliziummenge. Die Zone wird dabei durch die Eindringtiefe der Mikrowellen in das Gemisch begrenzt.
- Befüllen der Anlage mit Pellets. Dabei muss das sich bildende Kondensat durchbrochen werden. In der Industrie werden hierfür Stochermaschinen eingesetzt [12].
- Die Entnahme des gewonnenen Siliziums. In der Industrie geschieht dies semikontinuierlich alle 90-120 Minuten durch Freibrennen der Abstichöffnung [12].

Wie in Kapitel 3.1 diskutiert, beträgt die Eindringtiefe in das Quarz-Kohle-Gemisch 10,76 cm. Bei einer beidseitigen Einspeisung der Mikrowellen entspricht dies dem Radius der Reaktionszone. Wird bisherige Verhältnis aus Höhe zu Durchmesser beibehalten, so ergibt sich bei einem Durchmesser von 21,52 cm eine Höhe von 12,44 cm. Dies entspricht einer Volumenzunahme von zuvor 51 cm^3 im modularen Tiegel auf 4.525 cm^3 . Mit der Versuchszeit von ca. 41 Minuten wird dieser Durchsatz als kontinuierlich auf eine Stunde hochgerechnet. Damit ergibt sich ein Durchsatz von 461 g/h.

Um eine stabile Anpassung des Prozesses zu gewährleisten wird die Kammer zweiseitig gespeist, so dass eine kreisförmige Hohlleiterspeisung aufgebaut wird. Für eine bessere Frequenzstabilität wird das Magnetron zudem unter Vollast betrieben, wobei die Leistungsanpassung über einen Leistungsstab erfolgt. Hierdurch werden in der Anlage zwei Isolatoren verbaut. Eine Skizze einer solchen Anlage zeigt Abbildung 55.

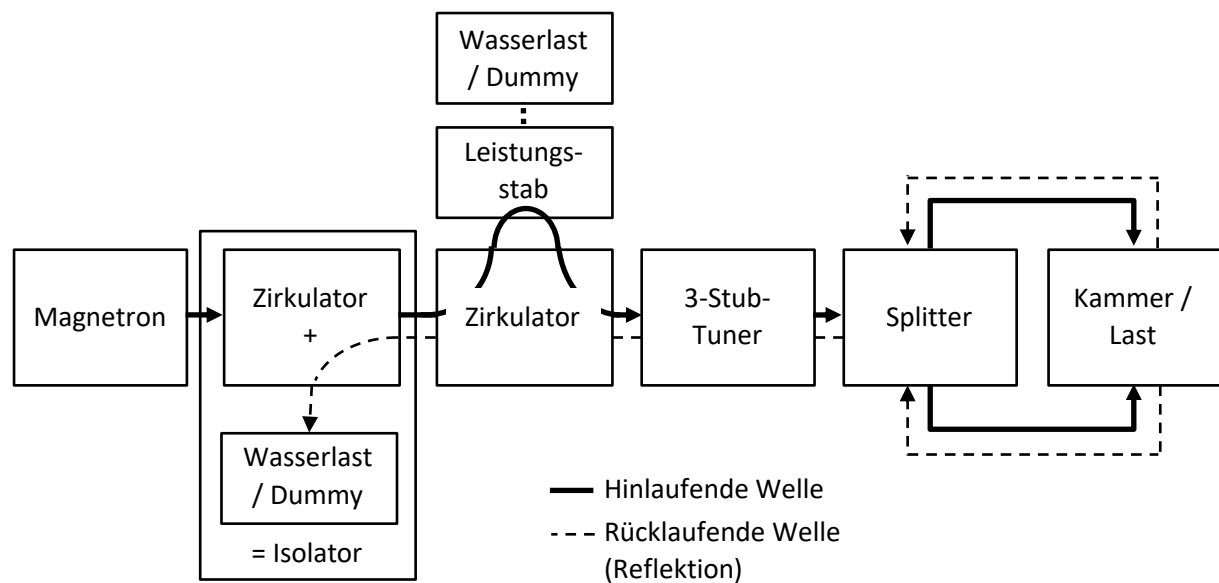


Abbildung 55: Aufbau eines frequenzstabilisierten, resonanten Mikrowellenofens.

Für das hier betrachtete Verfahren muss dem Aufbau sowohl das gewonnene Silizium entnommen werden als auch neue Rohstoffe eingefüllt werden können. Dabei muss vor dem Einfüllen neuen Materials zunächst der gebildete Deckel zerstört werden. Durch dessen hohe Festigkeit ist dies jedoch mechanisch mit Aufwand verbunden [16]. Von Vorteil ist, dass ein offener Betrieb des Ofens möglich ist, sodass die Oberfläche frei zugänglich ist. Durch geeignete Werkzeuge und eine punktuelle Belastung des Deckels kann bei Aufbringen der nötigen Kraft der Deckel zerstört werden. Wird der Deckel punktuell belastet, lässt sich dieser eindrücken. Das dabei auf den Boden fallende Kondensat geht anschließend wieder in die Reaktion mit ein.

Die kontinuierliche Entnahme des Siliziums ist im Gegensatz zum Nachfüllen nicht unter atmosphärischen Bedingungen möglich. Durch die für die Reaktionen notwendige Atmosphäre kann eine Entnahme des Siliziums nur semi-kontinuierlich erfolgen. Für den semi-kontinuierlichen Betrieb wird daher ein trichterförmiger Boden eingesetzt. Das entstandene Silizium sammelt sich hier an der Trichteröffnung von wo es bei hinreichender Tropfengröße abtropft. Abbildung 56 zeigt die Bildung einer solchen Kugel bei einer mehrfachen, manuellen Befüllung eines Versuchsaufbaus in der bisher eingesetzten Laboranlage, wobei sich eine Schmelzperle am Trichterauslass bildet.

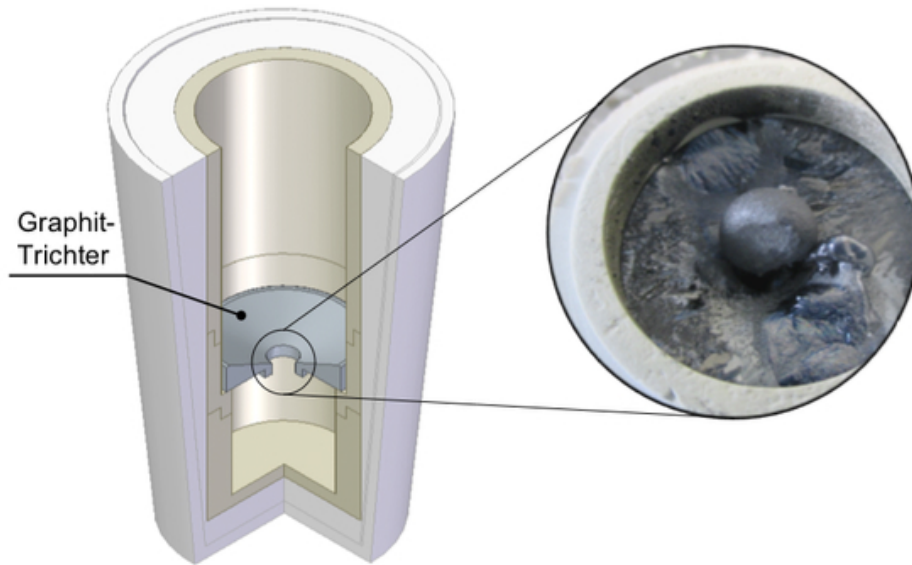


Abbildung 56: Bildung einer Schmelzperle unterhalb des - anstelle eines Siebes - eingesetzten Trichters aus Graphit als Vorstufe eines kontinuierlichen Prozesses.

Wie auch in der Industrie kann das gewonnene Silizium jetzt in Intervallen ausgeschleust werden. Unter den gegebenen Randbedingungen kann der Prozess somit in ein semi-kontinuierliches Verfahren überführt werden.

6 Diskussion

Mit dem gezeigten Aufbau ist es möglich, dass für die Siliziumgewinnung notwendige Temperaturprofil auch im Mikrowellenofen bereitzustellen. Wie im industriellen Lichtbogenofen bildet sich im Mikrowellenofen eine Hochtemperatur- und eine Kondensationszone aus. Die letztlich darstellbare Siliziumreinheit hängt neben den Rohstoffen, primär von der Verfügbarkeit geeigneter Werkstoffe für den Einsatz im Mikrowellenofen ab. Die Umsetzung eines industriellen Lösungsansatzes basiert letztlich maßgeblich auf den zur Verfügung stehenden Rohstoffen, sowie der Skalierbarkeit des Mikrowellenverfahrens. Dabei ermöglicht jedoch die Betrachtung des möglichen Reaktionsmechanismus über die Kondensationsreaktion die Entwicklung neuer Lösungsansätze.

6.1 Thermodynamische Reaktionsbedingungen

Die Diskussion neuartiger Lösungsansätze zur Siliziumgewinnung ist eng mit den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen verbunden. Vor allem die Frage nach der primären Siliziumbildungsreaktion hat einen entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung neuartiger Lösungsansätze. Dabei entsteht Silizium primär über die Reaktion mit Siliziumcarbid oder entstammt der Kondensationsreaktion:



Während die Kondensationsreaktion bei Temperaturen unterhalb von 1.700°C abläuft [156], sind für die Umsetzung des Siliziumcarbids Temperaturen oberhalb von 1.811°C erforderlich.

Die Auswertung der Zusammensetzung des Reaktionsprodukts im Mikrowellenofen zeigt dabei, dass die als Kondensationsreaktion bezeichnete Reaktion die technisch relevante Bildungsreaktion darstellt. Damit ließe sich der Reaktionsmechanismus über einen dreistufigen Prozess beschreiben.

1. Die Bildung von Siliziummonoxid aus Quarz und Kohle
2. Die Kondensation des Siliziummonoxids zu Silizium und Siliziumdioxid
3. Das Auslösen des Siliziums aus der Quarzmatrix

Rein thermodynamisch bildet sich im direkten Kontakt zwischen Quarz und Kohle zunächst Siliziummonoxid. Dessen Kondensation führt zur Bildung von Silizium und Siliziumdioxid. Da mit steigender Temperatur auch weitere Reaktionen möglich werden, überlagern sich im weiteren Reaktionsverlauf und höheren Temperaturen letztlich verschiedene Effekte. Neben der Kondensationsreaktion ist dies vor allem die Bildung von Siliziumcarbid aus dem zugeführten Kohlenstoff:



Je nach stöchiometrischer Zusammensetzung und Temperatur kommt es somit nicht nur zur Bildung von Siliziummonoxid ab einer Temperatur von 1.400°C in inerter Atmosphäre [157], sondern auch zur Bildung von Siliziumcarbid ab 1.512°C durch die weitere Reaktion zwischen Siliziummonoxid und Kohle. Ebenso kann gewonnenes Silizium im schmelzflüssigen Zustand, aber auch im Kondensat selbst, mit freiem Kohlenstoff zu Siliziumcarbid reagieren:



Die obigen Reaktionen laufen so lange, bis der gesamte freie Kohlenstoff verbraucht ist. Dadurch entsteht ein Quarzüberschuss. Dieser reagiert jetzt weiter mit Siliziumcarbid zu Siliziummonoxid



Schließlich wurde der gesamte Kohlenstoff direkt oder über Siliziumcarbid zu Kohlenmonoxid umgesetzt. Es verbleiben Kondensat und Reste von Quarz.

Letztlich kann die Siliziumbildung im vorliegenden Aufbau im Mikrowellenofen nicht auf eine Bildungsreaktion beschränkt werden. Entscheidend ist die Kinetik in der ersten Phase des Prozesses, die über den Anteil des Siliziumcarbids im weiteren Reaktionsverlauf entscheidet.

Die primäre Bildung von Siliziummonoxid bedarf eines raschen und nahezu vollständigen Umsatzes der Reaktionspartner Quarz und Kohle. Dies ist jedoch nur im direkten Kontakt der Reaktionspartner möglich, was genau betrachtet nur an wenigen Punkten und zu Beginn des Prozesses gelten kann. Findet die Reaktion über gasförmige Reaktionspartner statt, so ist stets auch ein Transport des Siliziummonoxids im System an Stellen mit freiem Kohlenstoff möglich, sodass Siliziumcarbid entsteht. Dennoch kann die Zahl der Kontaktstellen durch hinreichend kleine Partikelgröße vergrößert werden, sodass im direkten Kontakt mit Quarz und Kohle Siliziummonoxid entsteht und der Kohlepartikel möglichst vollständig umgesetzt wird. So sind die Quarzpartikel im Lichtbogenofen mit 10-150 mm deutlich größer als die Kohlepartikel mit 1-30 mm um einen raschen und vollständigen Umsatz des Kohlenstoffs zu erzielen [13]. Die Reaktionskinetik hat damit einen entscheidenden Einfluss auf die Anteile an Siliziummonoxid und Siliziumcarbid im Reaktionssystem. Deren Anteil beeinflusst im weiteren Verlauf die Siliziumbildungsreaktionen.

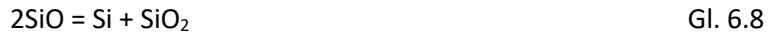
Neben Siliziummonoxid als Quelle der Siliziumbildung übernimmt das Kondensat noch zwei weitere Funktionen: Zum einen verhindert das Kondensat ein direktes Entweichen des Siliziummonoxids und begünstigt somit die weitere Bildung von Kondensat, zum anderen stellt sich erst hierdurch die notwendige Atmosphäre zur Umwandlung des vorliegenden Siliziumcarbids ein. Die Ausbeute beider Bildungsreaktionen ist somit abhängig vom Kondensat und dessen Durchlässigkeit.

Mit der Bildung von Siliziummonoxid bei Temperaturen oberhalb von 1.400°C ist die Siliziumbildung über die Kondensation theoretisch schon bei niedrigeren Temperaturen möglich. Allerdings erfordert der vollständige Umsatz des Siliziumcarbids eine weitere Erwärmung auf mindestens 1.512°C, wobei zudem die Reaktionsrate der beteiligten Reaktionen mit steigender Temperatur zunimmt [157]. Auch wenn der Mechanismus keinen direkten Einfluss auf den Energieaufwand hat, führt ein geringer Anteil an Siliziumcarbid zu einem schnelleren, vollständigen Umsatz. Damit verringert sich die Reaktionszeit und letztlich auch der technische, spezifische Energieaufwand. Damit hat der Reaktionsmechanismus einen indirekten Einfluss auf den Energieaufwand. Thermodynamisch betrachtet bleibt der Energieaufwand für den Mechanismus identisch, jedoch verringert sich die Betriebstemperatur, was eine Verringerung der thermischen Verluste bedeutet.

Beachtenswert ist dabei, dass diese Reaktion nur für die Rohstoffe gilt. Silizium im Kontakt mit der Siliziumdioxidmatrix aus der Kondensation führt nicht erneut zur Bildung von Siliziummonoxid, sondern zu einem Auslösen des Siliziums aus der Siliziumdioxid-Matrix bei Temperaturen oberhalb von 1.395°C und nimmt mit steigender Temperatur zu [16, 158]. Wird das gebildete Kondensat weiter erwärmt, so separiert sich das Silizium und tropft nach unten in den Tiegel ab. Sofern dieses auf freien Quarz trifft, bildet sich erneut Siliziummonoxid als Rückreaktion der Kondensation. Dadurch findet eine natürliche Separation zwischen Quarz und Silizium statt. Der verbleibende Quarz wird ins Kondensat befördert, während sich schmelzflüssiges Silizium am Boden sammelt. Hierdurch entsteht eine reine Siliziumphase.

Um die Siliziumgewinnung allein über die Kondensationsreaktion auch technisch zu nutzen, ist eine Separation des Siliziummonoxids vom Reaktionsgemisch erforderlich [122]. Nur damit ist eine Trennung des Siliziums möglich, die einer Reaktion von Silizium und Kohlenstoff verhindert. Wird auf dem

zuvor beschriebenen Mechanismus nachgeladert, kann das gebildete Silizium erneut zu Siliziumcarbid reagieren. Ein mögliches Konzept für eine technische Nutzung stellt ein zweistufiger Prozess dar. Dabei wird Siliziummonoxid gezielt auf Quarz und Kohle gewonnen und kondensiert. Das erhaltene Kondensat wird anschließend erhitzt und das Silizium separiert. Die freie Quarzphase kann als Reaktionspartner erneut dem Prozess zugeführt werden und es wird gemäß der Bruttoreaktionsgleichung nachgeladert:



Die Betrachtung der Kondensationsreaktion als primäre Siliziumbildungsreaktion führt zu neuen Lösungsansätzen für die Gewinnung von Silizium für Solarzellen. Für die gezielte Bildung von Siliziummonoxid, dessen Kondensation und anschließendes Auslösen des Siliziums aus dem Kondensat sind neue Anlagen und Werkstoffkonzepte nutzbar. Der Prozess wird in Abbildung 57 skizziert.

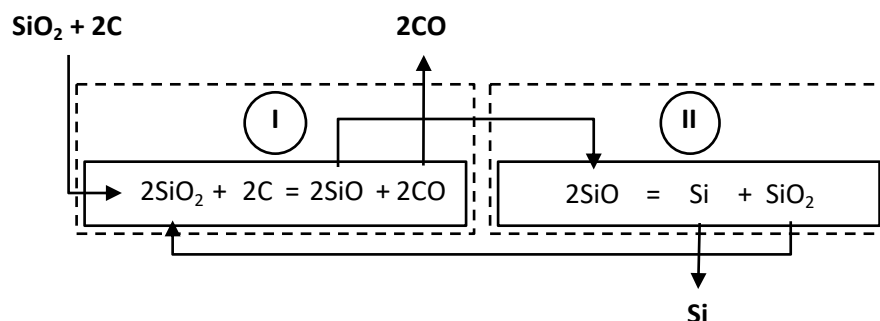


Abbildung 57: Doppelreaktormodell zur Gewinnung von Silizium aus Siliziummonoxid.

Dabei liegt die Temperatur im ersten Reaktor oberhalb von $1.400\text{--}1.512^\circ\text{C}$, jedoch unterhalb von 1.811°C . Die Temperatur für die Kondensation des Siliziummonoxids liegt bevorzugt zwischen $1.311\text{--}1.434^\circ\text{C}$ [159]. Die Rückgewinnung des Siliziums ist anschließend oberhalb des Schmelzpunkts von Silizium ab 1.420°C möglich. Auch wenn damit nicht der direkte Energieaufwand gesenkt werden kann, so ist davon auszugehen, dass sich aufgrund der geringeren Betriebstemperaturen Einsparungen ergeben. Damit lässt sich für ein Doppelreaktormodell festhalten, dass:

- die Kondensationsreaktion von Siliziummonoxid die primäre Siliziumbildungsreaktion ist.
- sich der direkte, spezifische Energieaufwand der Siliziumgewinnung nicht verändert, geringere Betriebstemperaturen jedoch Potenzial für Energieeinsparungen aufgrund geringerer Wärmeverluste ermöglichen.
- der Prozess für weitere Beheizungsarten geöffnet wird, da das im Lichtbogen- und Mikrowellenofen erzielbare Temperaturprofil nicht mehr für den Reaktionsmechanismus benötigt wird.

Damit bildet die thermodynamische Betrachtung die Grundlage zu weiteren Überlegungen hinsichtlich alternativer Verfahren zur Siliziumgewinnung.

6.2 Siliziumreinheit

Für die Siliziumreinheit wurden sowohl konventionelle, bergmännisch abgebaute Rohstoffe wie Quarzkies und Kohle verwendet, als auch hochreine Rohstoffe für die Direktreduktion von Solarsilizium. Allein durch den Wegfall der Kohleelektroden, wie sie im elektrischen Lichtbogenofen verwendet werden [131], kann die Siliziumreinheit um mindestens 20% gesteigert werden. Für die im Mikrowellenofen eingesetzten Rohstoffe ergibt sich die in Tabelle 14 gezeigte Siliziumreinheit nach dem Boiling-

Point-Model [129] und einer beispielhaften Verteilung aus dem Lichtbogenofen [131] im Vergleich mit der tatsächlich dargestellten Siliziumreinheit.

Tabelle 14: Reinheit der für die Versuche im Mikrowellenofen eingesetzten Rohstoffe - Quarzkies und Holzkohle, sowie die auf Basis des Boiling-Point-Modells (BPM) [129] und der tatsächlichen Verteilung im Lichtbogenofen [131] berechneten Siliziumreinheit und die im Mikrowellenofen erzielte Reinheit.

		Rohstoffe		Silizium		
[ppmw]	[ppmw]	Quarzkies	Holzkohle	BPM-Si	Lichtbogen	Mikrowelle
Donatoren	P	28	515	< 1	190	7
Akzeptoren	B	28	21	22	24	11
	Al	5.936	2.294	3.103	4.722	550
Übergangsmetalle	Ti	158	366	320	227	8
	Cr	4	6	5	4	19
	Fe	708	3.005	2.490	1.459	280
	Ni	158	22	50	107	4
	Cu	1	10	8	4	1
	Zn	3	23	18	9	< 1
	Mo	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Alkali-/Erdalkalimetalle	Na	150	916	< 1	405	11
	K	694	< 1	< 1	462	18
	Ca	119	15.719	12.252	5.319	470
	Si [%]	99,2	97,7	98,7	98,8	99,9

Dabei liegen die nach dem Boiling-Point-Modell berechneten Werte deutlich über den tatsächlich erzielten Werten. Gleiches gilt im direkten Vergleich mit den industriellen Werten. Besonders die leichtflüchtigen Verunreinigungen liegen unterhalb der berechneten Werte. Eine Begründung kann die im vorherigen Kapitel besprochene Zirkulation des Siliziummonoxids und Siliziums im Tiegel liefern. Nicht nur das Silizium wandert über die Gasphase in das Kondensat bzw. Ofenabgas, sondern auch die enthaltenen Verunreinigungen. Es kommt zu einer Veredelung des Siliziums im Mikrowellenofen. Dieses Ergebnis würde zudem auch den zuvor diskutierten Mechanismus bestätigen. Neben dem Wegfall der Elektroden scheint das Mikrowellenverfahren einen zusätzlichen, positiven Effekt auf die Reinheit des Siliziums zu haben.

Durch die bereits hohe Reinheit der für die Direktreduktion eingesetzten Rohstoffe sind die Einflüsse der umgebenden Werkstoffe und des direkt mit dem Gemisch in Kontakt stehenden Tiegelmaterials deutlicher als zuvor. Die Siliziumreinheit hängt daher neben den Rohstoffen insbesondere von dem mit dem Rohstoff in Kontakt stehenden Tiegelmateriale ab. Bisher hat sich lediglich Bornitrid als hinsichtlich der Mikrowellen- sowie wärmetechnischen Eigenschaften als geeigneter Werkstoff erwiesen. Bor ist jedoch eine der kritischen Verunreinigungen, was einer Verwendung des Siliziums in Solarzellen entgegensteht. Für die Bewertung der Siliziumreinheit mussten daher Proben im Quarztiegel umgesetzt werden, welche nachweislich einen geringen Borgehalt aufweisen. Die fehlende Dauerfestigkeit und mangelnde chemische Beständigkeit stehen dem dauerhaften Einsatz jedoch entgegen. Tabelle 15 gibt eine Übersicht über die für die Direktreduktion im Mikrowellenofen verwendeten Rohstoffe und das daraus gewonnene Silizium, wobei die allgemein akzeptierte SEMI-Spezifikation [24] als Benchmark herangezogen wird. Eine ebenfalls verbreitete Spezifikation stellt das Ergebnis des „Crystal Clear Workshops“ im Jahr 2008 in Amsterdam dar [160].

Tabelle 15: Spezifikationen der eingesetzten, hochreinen Rohstoffe, zwei Spezifikationen für Solarsilizium und die maximal erzielte Reinheit des im Mikrowellenofen aus diesen Rohstoffen gewonnenen Siliziums.

[ppmw]	Carbon Black	Quarzmehl	SEMI IV [24]	Crystal Clear [160]	MW-Si
Donatoren	3	0,1	< 0,72	< 0,6	0,4
Akzeptoren	2	19,1	< 1	< 0,95	90,8
B	1	0,1	k.A.	< 0,45	3,8
Al	1	19	k.A.	< 5	87,0
Metalle	27,5	26	< 4,2	< 10	57,2
Übergangsmetalle Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo	13,5	5,8	< 0,2	k.A.	54,2
Alkali-/Erdalkali- metalle Na, K, Ca	14	20,2	< 4	k.A.	3,0

Damit erfüllt das in diesem Projekt gewonnene Silizium zwei der vier Kriterien. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die aus dem Datenblatt der Firma Elkem verfügbaren Einzelwerte herangezogen. Das von Elkem vertriebene Solarsilizium ESS™ (Elkem Solar Silicon) [161] war bisher das einzige am Markt erhältliche, nach einem metallurgischen Prozess produzierte Solarsilizium, bevor es im Jahr 2018 durch die Integration mit REC Solar vom Markt genommen wurde. Dieses kommt damit Silizium aus der Direktreduktion am nächsten. Einen direkten Vergleich zeigt Tabelle 16.

Tabelle 16: Einzelwerte ausgewählter Verunreinigungen des metallurgisch erzeugten Solarsiliziums der Firma Elkem (ESS™) im Vergleich mit Silizium aus der Mikrowelle.

	ESS™ (Elkem)	MW-Si
Fe	< 0,05	44,5
Al	< 0,01	87,0
Ca	< 0,1	3,0
Ti	< 0,4	7,5
P	< 0,70	0,4
B	< 0,25	3,8

Auffällig ist der hohe Gehalt an Eisen und Aluminium, der in keiner der analysierten Proben deutlich geringer ausfiel. Der stark schwankende Aluminiumgehalt kann bisher nicht näher eingegrenzt werden. Am wahrscheinlichsten scheint der Eintrag durch die eingesetzte Hochtemperaturisolation, die aus Mullitfasern (75% Al₂O₃ und 25% SiO₂) besteht [162]. Die Werkstoffe sind dabei nicht staubfrei zu verarbeiten. Dies kann zum Eintrag von Fasern aus der Isolationswolle, aber auch zur Staubablagerung durch die Verarbeitung der Isolationswerkstoffe im Labor führen. Auch kommt es zur Erosion des Isolationsmaterials bei zu hohen Gasgeschwindigkeiten der überströmenden Gase. In der Kammer trifft das einströmende Schutzgas direkt auf die eingesetzte Isolationsplatte. Die Strömungsgeschwindigkeit liegt mit 0,2 m/s unterhalb der Grenzgeschwindigkeit von 16 m/s [163].

Für eine weitere Verwendung ist jedoch davon auszugehen, dass sich die metallischen Verunreinigungen durch eine abschließende Kristallisation nochmals drastisch verringern lassen. Dies gilt insbesondere für Aluminium und Eisen. Das Vorgehen wurde z.B. bereits von Siemens in den 80er-Jahren gezeigt [7] und ist heute Standard in der Solarindustrie. Mithilfe der Segregationskoeffizienten kann dabei die Siliziumreinheit nach einer beliebigen Zahl von Kristallisationsversuchen abgeschätzt werden. Dafür wurden die effektiven Segregationskoeffizienten auf Basis des Czochralski-Verfahrens genutzt,

welches zur Herstellung von Einkristallen dient [164]. Damit lässt sich die Reinheit des Siliziums aus dem Mikrowellenofen nach zwei Durchgängen auf die erforderlichen SEMI IV Spezifikationen absenken. Die berechnete Reinheit bis zum Erreichen der SEMI IV-Spezifikationen zeigt Tabelle 17.

Tabelle 17: Raffination des Siliziums durch Kristallisation nach dem Czochralski-Verfahren.

[ppmw]	SEMI IV	MW-Si	1. Raffination	2. Raffination
Donatoren	< 0,72	0,35	0,25	0,1
Akzeptoren	< 1	90,8	5,7	2,5
B	k.A.	3,8	3,1	2,4
Al	k.A.	87,0	2,6	0,1
Metalle	< 4,2	57,2	<< 1	<< 1
Übergangsmetalle Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo	< 0,2	54,2	< 0,001	<< 1
Alkali-/Erdalkali- metalle Na, K, Ca	< 4	3,0	<< 1	<< 1

Während metallische Verunreinigungen durch Kristallisationsverfahren aufgrund der günstigen Segregationskoeffizienten effizient zu entfernen sind, ist dies bei Phosphor und insbesondere Bor weniger effizient. Dies erklärt anschaulich, weshalb vor allem Phosphor und Bor als für Solarzellen kritische Verunreinigungen nicht in das Silizium gelangen sollten.

Die Siliziumqualität hängt neben den Rohstoffen insbesondere von den mit dem Rohstoff in Kontakt stehenden Tiegelmaterien ab. Vor allem die Auskleidung des Lichtbogenofens mit Graphit und Siliziumcarbid führt zu einer Anreicherung des gewonnenen Siliziums mit Kohlenstoff [7]. Das Silizium wird durch Kohlenstoff gesättigt. Neben einer Verunreinigung des Siliziums sind die Carbid-Partikel zudem härter als Silizium, was nach der späteren Kristallisation beim Sägen der Siliziumwafer zu einem Reißen des eingesetzten Drahtes führen kann und somit zu vermehrtem Materialausschuss.

Das in Kapitel 3.3 betrachtete Konzept zur Beschichtung geeigneter Bornitrid-Keramiken mit Siliziumcarbid kann dabei aus Mangel an technisch verfügbaren Herstellungsverfahren für hinreichend dünne Schichten nicht experimentell erprobt werden. Eine Aussage zum zu erwartenden Kohlenstoffgehalt ist somit nicht möglich. Jedoch wird durch den Wegfall der Elektroden bereits eine Kohlenstoffquelle ausgeschlossen. Zudem kann eine Reinigung des Siliziums zur Entfernung von Bor in mit Graphit ausgekleideten Vakuumschmelzöfen [165] vermieden werden. Ferner kann durch einen leichten Quarzüberschuss vorhandenes Siliziumcarbid nahezu vollständig zu Silizium umgesetzt werden. Der Aufbau von überschüssigem Siliziumcarbid am Boden des Ofens, wie aus der Industrie bekannt, kann somit vermindert werden [13]. Dennoch ist mit einem Eintrag von Kohlenstoff zu rechnen. Die Filtration schmelzflüssigen Siliziums mit keramischen Filtern ist ein geeignetes Mittel um Carbid-Partikel aus der Schmelze zu entfernen. Die sich im Silizium bildenden Verunreinigungscluster können so abgeschieden werden, sodass ein reineres Silizium entsteht [166]. Ein solches Verfahren wurde daher auch im Labormaßstab erprobt. Hierzu wurden geeignete Schaumkeramikfilter auf Basis von Siliziumcarbid mit schmelzflüssigem Silizium beaufschlagt. Das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe zeigt Abbildung 58.

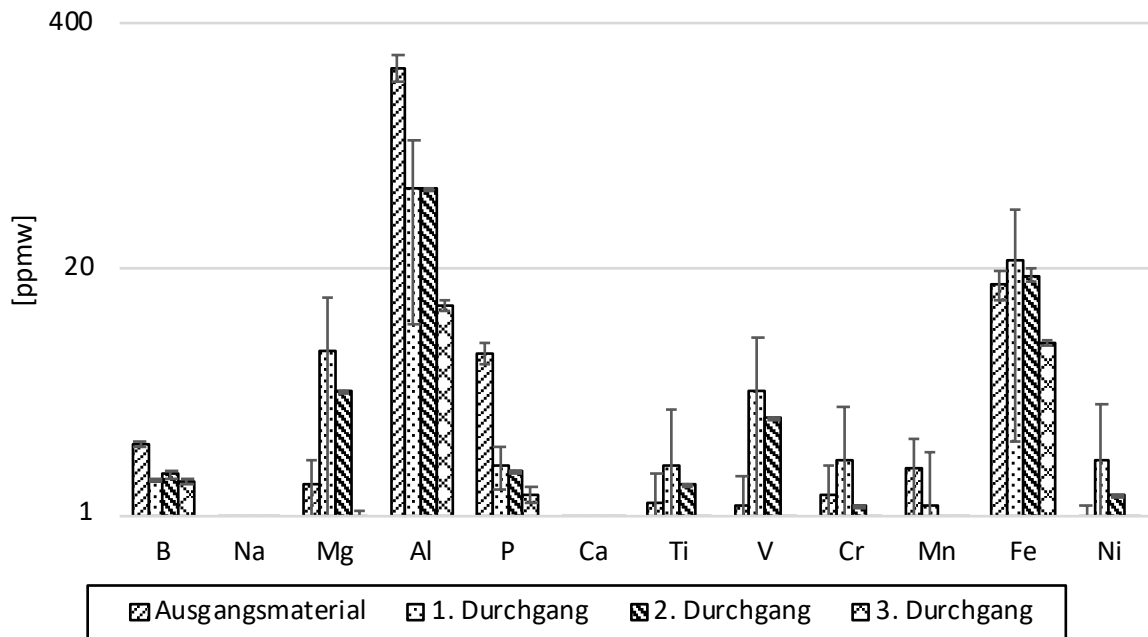


Abbildung 58: Siliziumreinheit nach mehrmaliger Filtration mit Siliziumcarbid-Schaumkeramiken.

Dabei nimmt die Anfangsreinheit des Siliziums zunächst von 99,9937% auf 99,9901% ab, was zunächst auf die Aufnahme von am Filter anhaftenden Oberflächenverunreinigungen zurückzuführen ist. Schließlich steigt die Siliziumreinheit nach dem dritten Durchlauf auf 99,9973%. Die Gesamtverunreinigungen sinken somit von 0,0063% auf 0,0027%. Dies entspricht einer Effizienz von mehr als 40%. Eine der Hauptfragen ist die Entfernung von Siliziumcarbid aus der Siliziumschmelze, da in Folge der carbothermischen Reduktion ein hoher Kohlenstoffanteil und somit Siliziumcarbidbildung zu erwarten ist. Die Analyse von Kohlenstoff ist dabei stark abhängig vom Labor und den jeweiligen Messmethoden und weiterhin Gegenstand von Untersuchungen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass sich der Kohlenstoffgehalt von 160 ppmw auf 81 ppmw nach dem dritten Durchlauf verringern lässt, sodass die Entfernung von Carbiden über die Filtration möglich ist.

Für die Siliziumreinheit lässt sich damit folgendes festhalten:

- Durch die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen kann vor allem der Verunreinigungsgehalt an leichtflüchtigen Elementen vermindert werden. Die Reinheit des Siliziums ist damit höher als die in den vergleichbaren Stufen gewonnenen Siliziums.
- Der hohe Aluminiumgehalt ist wahrscheinlich auf den Umgang mit den eingesetzten Isolationswerkstoffen auf Silikat-Basis zurückzuführen.
- Durch den Einsatz hochreiner Rohstoffe liegt die Reinheit bei > 99,99%.
- Die Steigerung der Reinheit ist nur über den Einsatz eines neuartigen Werkstoffkonzepts möglich, wobei einzig Siliziumcarbid als Beschichtungsmaterial in Frage kommt. Damit geht ein erneuter Eintrag von Kohlenstoff einher.
- Die Filtration scheint ein einfaches, aber effektives Mittel um den Gehalt an Verunreinigungen weiter zu vermindern.

Der Mikrowellenofen bietet somit das Potenzial Silizium in einer für den späteren Einsatz in der Fertigung von Solarzellen geeigneten Reinheit bereitzustellen.

6.3 Industrieller Lösungsansatz

Mit Carbon Black und Quarzmehl stehen zwei konventionelle und großtechnisch gewonnene Rohstoffe zur Verfügung, die sich mit einer Reinheit von mindestens 99,99% grundsätzlich zur Gewinnung von Solarsilizium eignen. Demgegenüber stehen jedoch Preise von bis zu 2,50 \$/kg Carbon Black [57]. Die Preise für reine Quarzrohstoffe sind mit rund 1 \$/kg [55] moderat. Bei einem industriellen Rohstoffeinsatz von zwei Kilogramm Quarz und einem Kilogramm Kohlenstoff und Ausbeuten von 80-90% [13] zur Gewinnung von Silizium bedeutet dies Rohstoffkosten von rund 5,29 \$/kg Silizium. Die Direktreduktion von Solarsilizium im Mikrowellenofen ist mit konventionellen Rohstoffen keine wirtschaftliche Alternative. Nachwachsende Rohstoffe stellen zum Zeitpunkt der Betrachtung die einzige wirtschaftliche Alternative dar, um hochreine Rohstoffe für die Direktreduktion von Solarsilizium zu gewinnen.

Ziel der Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist der Einsatz von Nebenprodukten, um einen direkten Eingriff in die Nahrungsmittelkette zu vermeiden. Basierend auf den Arbeiten des amerikanischen Öl- und Rohstoffunternehmens Exxon (USA) [153] hat die Firma Mayaterials (USA) ein Verfahren zur Gewinnung hochreiner, reaktiver Reishülsenasche (RHA) entwickelt [154]. Dabei sind zwei Routen darstellbar:

1. Die Raffination vorhandener RHA.
2. Die gezielte Veraschung von Reishülsen um direkt das für die Siliziumgewinnung notwendige SiO_2 -C-Verhältnis darzustellen.

Dabei werden die Rohstoffkosten für die Raffination von RHA mit 0,41 \$/kg Silizium angegeben und für den zweiten Weg mit 0,82 \$/kg Silizium [4]. Mayaterials selbst gibt die Produktionskosten bei Einsatz eines Lichtbogenofens mit 1,66 \$/kg Silizium an [154]. Dabei ist nicht klar, auf welche Route sich das Unternehmen bezieht.

Wird RHA nicht gezielt für die Direktreduktion mit dem gewünschten SiO_2 -C-Verhältnis gewonnen, so ist eine alternative Kohlenstoffquelle erforderlich. Momentan ist kein Ansatz bekannt, der den benötigten Kohlenstoff aus nachwachsenden Rohstoffen oder Rohstoffen aus Sekundärkreisläufen liefern kann. Die thermische Behandlung von Zucker, ähnlich wie bei der Veraschung von Reishülsen, liefert einen hochreaktiven und reinen Kohlenstoff. Die Kosten für die Gewinnung von Zuckerkohle werden auf Basis der Pyrolyse von Biomasse [167] mit 0,42 \$/kg angenommen. Hinzukommen die Preise für Zucker als Ausgangsstoff, die bei einem Zuckerpreis von rund 0,28 €/kg [168] und einer Ausbeute von 15% Kohlenstoff je Kilogramm Zucker [6, 133] bei 1,87 €/kg Zuckerkohle liegen. Insgesamt werden daher 2,58 \$/kg Zuckerkohle angesetzt. Damit ist Zuckerkohle mit heute verfügbarem Carbon Black vergleichbar. Nicht berücksichtigt wurde jedoch die energetische oder stoffliche Verwertung der Nebenprodukte einer solchen Pyrolyse.

Abbildung 59 gibt einen Überblick über die bisher diskutierten Produktionswege und Kombination unterschiedlicher Rohstoffe zur Direktreduktion von Solarsilizium.

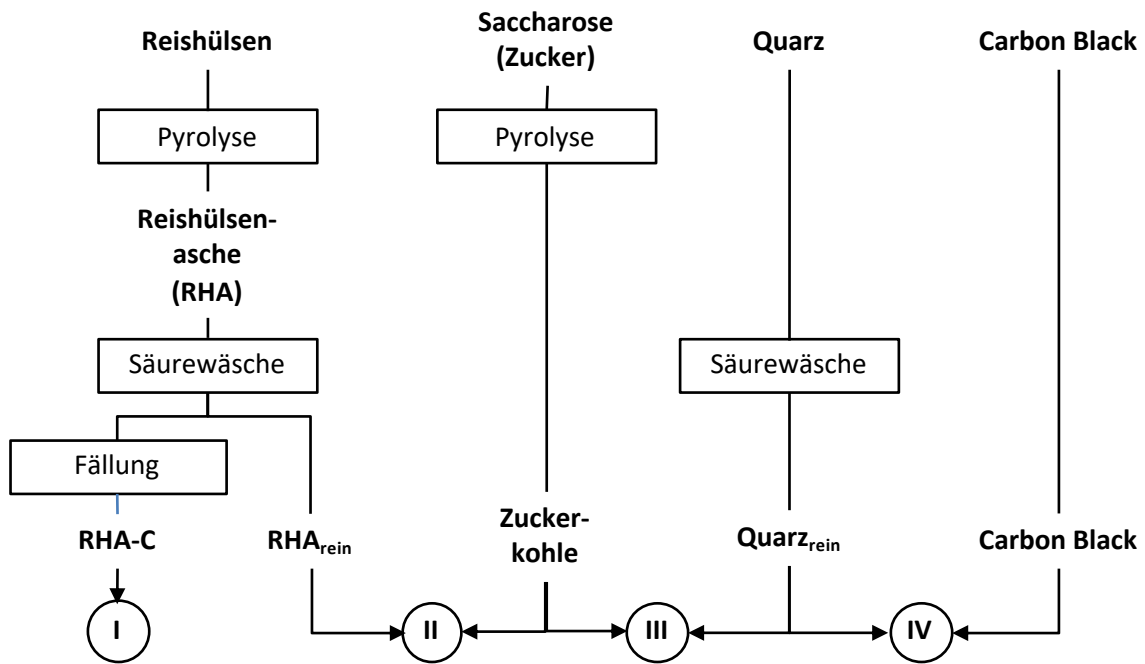


Abbildung 59: Rohstoffe und deren Aufbereitung für die carbothermische Direktreduktion.

Nachfolgend werden daher die Produktionskosten beim Einsatz der in Abbildung 59 gezeigten Rohstoffe betrachtet, so dass insgesamt vier Produktionsansätze miteinander verglichen werden.

Da es sich bei der Siliziumgewinnung um eine energieintensive Industrie handelt, ist die Standortwahl hinsichtlich der Energiekosten von Bedeutung. Allein für Europa schwanken die Industriestrompreise je nach Land erheblich, wobei Deutschland mit rund 0,15 €/kWh den in Europa höchsten Industriestrompreis aufweist. Der europäische Durchschnitt liegt bei 0,112 €/kWh [169]. Der Energiebedarf des industriellen Verfahrens wurde dabei auf Basis der bisher ermittelten Werte im Labormaßstab mit 4,8 kWh pro Betriebsstunde angesetzt. Bei einem Durchsatz von 419 g/h und dem elektrischen Wirkungsgrad von 70% entspricht dies einem spezifischen Energieaufwand von 16 kWh/kg Silizium.

Für die Schätzung der Investitionskosten wird die in Abbildung 55 gezeigte Skizze als Grundlage genommen. Die Anlagenkosten ergeben sich aus vorliegenden Angeboten und Angaben der Hersteller und belaufen sich auf 22.843 €.

Eine Betrachtung der Produktionskosten bezieht sich dabei auf ein Werk mit einer Produktionskapazität von 10.000 Tonnen pro Jahr, unter folgenden Annahmen:

- Die Instandhaltung für Mikrowellenanlagen wird mit 1,50 \$/Betriebsstunde angegeben [170]. Für Polysiliziumwerke liegt der Wert bei 2,50 \$/kg [171]. Für carbothermische Hochöfen werden 1% der Investitionskosten berücksichtigt [172]. Damit schwanken die Werte für die Instandhaltung zwischen 0,07-2,50 \$/kg, sodass ein Wert von 1,29 \$/kg angesetzt wird.
- Die Abschreibungen richten sich nach der darstellbaren Kapazität des Mikrowellenofens. Auf Basis der bisherigen Werte und des entwickelten Kammerdesigns wird von einer Produktionskapazität von 0,419 kg/h ausgegangen. Bei einer Up-time von 95% sind dies ca. 3.487 Kilogramm pro Anlage und Jahr. Die Abschreibung erfolgt linear über 10 Jahre.
- Die Personalkosten orientieren sich an dem Bruttojahresgehalt eines Produktionsmitarbeiters von rund 30.000 €. Dabei betreut ein Team von drei Personen die Produktion im Schichtbetrieb.

Abbildung 60 gibt eine Übersicht über die ermittelten Produktionskosten der zuvor diskutierten Szenarien und zeigt die Bedeutung nachwachsender Rohstoffe auf die Entwicklung der Rohstoffkosten in der Direktreduktion von Solarsilizium. Dabei wurde stets ein Rohstoffeinsatz von zwei Kilogramm Quarz und einem Kilogramm Kohlenstoff und Ausbeuten von 80-90% [13] zur Gewinnung von Silizium angesetzt.

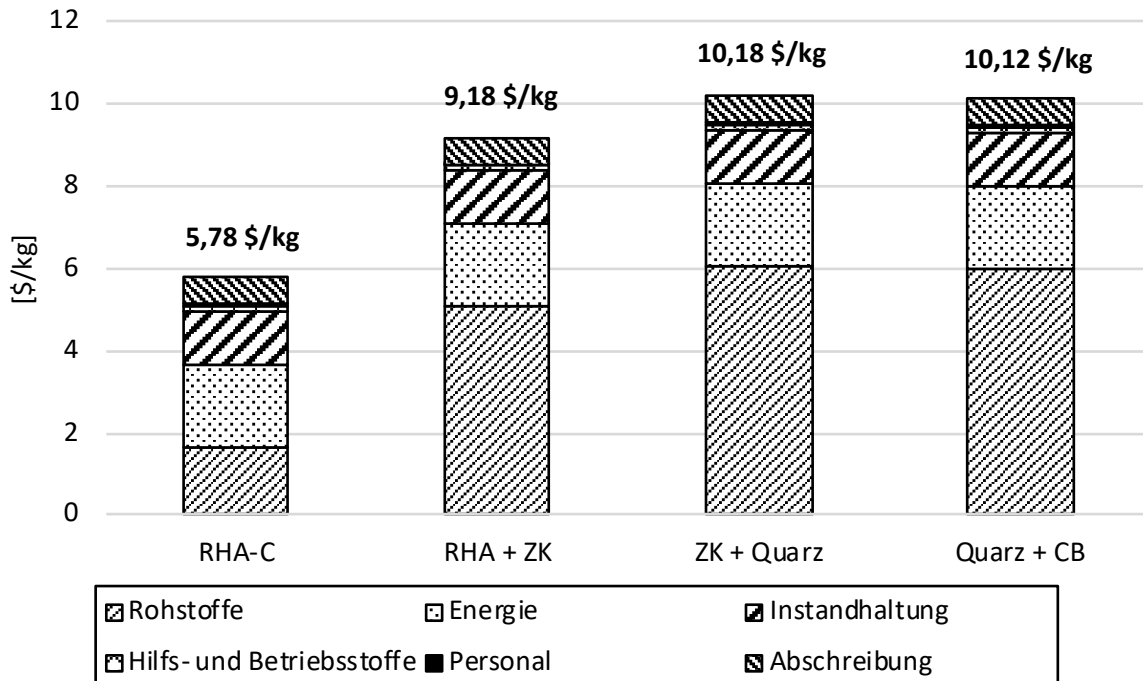


Abbildung 60: Vergleich der Produktionskosten verschiedener Produktionsszenarien.

Die Produktionskosten variieren zwischen 5,78 bis 10,18 \$/kg und liegen damit teils deutlich unter der avisierten Zielmarke von 10 \$/kg. Gleichzeitig zeigt sich deutlich, dass die Szenarien von den Rohstoffkosten dominiert werden, deren Anteil bei 28 bis 59% liegt. Zugleich ist die Zielmarke mit konventionellen Rohstoffen nicht zu erreichen.

Der erzielbare Durchsatz ist ein entscheidendes Kriterium für die Wirtschaftlichkeit, wobei die Skalierung stets technischen Risiken unterliegt. Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe über die alleinige Nutzung von Reishülsenasche, senkt das Skalierungsrisiko. Um weiterhin die Zielmarke von 10 \$/kg zu erreichen, muss der Durchsatz bei mindestens 0,07 kg/h liegen, was einem Skalierungsfaktor von sieben basierend auf den Ergebnissen im Labormaßstab entspricht.

Eine der wichtigsten Innovationen im Bereich der Mikrowellentechnik ist eine neue Generation von Mikrowellenquellen auf Basis von Halbleitern [173]. Halbleiterquellen oder Festkörpermikrowellengeneratoren (engl. Solid State Microwave Generators) sind auf Halbleiterbauelementen realisierte Transistorschaltungen zur Erzeugung von Mikrowellen. Durch die integrierten Schaltungen lässt sich eine präzisere und reproduzierbare Frequenz und Leistung einstellen, was die Effizienz der jeweiligen Anwendung erhöht [174]. Dadurch wird eine integrierte Leistungsanpassung ermöglicht. Aufwändige Bauteile entfallen und die Kosten sinken. Anstelle des bisher diskutierten Systems kann mindestens auf Hauptkomponenten im Wert von 8.251 € verzichtet werden. Ferner ist davon auszugehen, dass durch Halbleiterquellen die Kosten für die Mikrowellenerzeugung im Vergleich mit einem System aus Generator und Magnetron um bis zu 20% geringer ausfallen [175]. Damit lässt sich das kostengünstigste Gesamtverfahren wie folgt zusammenfassen:

1. **Gewinnung von RHA aus Reishülsen.** Dabei gilt es die für die Siliziumgewinnung notwendige Zusammensetzung der Asche hinsichtlich des gewünschten SiO_2 -C-Verhältnisses einzustellen. Die Aufbereitung kann im Rahmen der thermischen Nutzung der Reishülsen zur Energiegewinnung erfolgen.
2. **Raffination der RHA.** Die in der Asche enthaltenen Verunreinigungen sind durch geeignete Raffinationsverfahren wie eine Säurewaschung oder Fällungsreaktionen auf die gewünschte Zielreinheit von $> 99,9999\%$ abzusenken.
3. **Reduktion im Mikrowellenofen.** Die zu Pellets verarbeitete RHA wird im Mikrowellenofen zu Siliziumgranulat umgesetzt.

Die Reduktion im Mikrowellenofen kann dabei wie bisher diskutiert oder im Rahmen eines Doppelreaktormodells betrachtet werden. Da der Kohlenstoffgehalt des so gewonnenen Siliziums bisher nicht bekannt ist, kann eine **Filtration des Siliziums** als letzter Verfahrensschritt zur Entfernung von Carbiden eingesetzt werden.

Für die Rohstoffkosten wurde bisher nicht berücksichtigt, dass die thermische Verwertung Energie liefert, die auf der Erlösseite angesetzt den Aufwand mindern kann. Der wirtschaftliche Erfolg des Verfahrens ist damit abhängig von:

- Der Verfügbarkeit hochreiner, kostengünstiger und nachwachsender Rohstoffe.
- Eine kostengünstige Bauweise der Mikrowellenkammer, um bei geringen Investitionskosten einen möglichst hohen Durchsatz zu erzielen.
- Der Weiterentwicklung von Halbleiterquellen für eine weitere Vereinfachung des Anlagenlayouts und somit Kostensenkung.
- Der Auswahl geeigneter Keramiken und Beschichtungen, um Bornitrid als Trägermaterial nutzen zu können.

Dennoch scheint das gesteckte Kostenziel von weniger als 10 \$/kg beim Einsatz nachwachsender Rohstoffe erreichbar, sodass das Verfahren eine kostengünstige und CO_2 -neutrale Produktion von Silizium für Solarzellen erlaubt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die direkte Umwandlung von Solarenergie in Strom durch Solarzellen aus Silizium ist ein wichtiger Bestandteil des erneuerbaren Energiemix. Dies erfordert eine nachhaltige Versorgung der Solarindustrie mit Silizium. Ziel der Arbeit ist die Untersuchung eines energieeffiziente und kostengünstige Mikrowellenverfahrens als nachhaltige Alternative zur Gewinnung von Silizium für Solarzellen.

Zunächst wurde ein geeigneter Versuchsaufbau zur Untersuchung der thermodynamischen Randbedingungen für einen Vergleich der thermodynamischen Reaktionsbedingungen zwischen der Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen und im Mikrowellenofen entwickelt. Durch die Auslegung einer geeigneten Reaktionszone in einer mono-moden Mikrowellenkammer ist es möglich das für die Siliziumgewinnung erforderliche Temperaturprofil bereitzustellen. Thermodynamisch entspricht dies einer Mindesttemperatur von 1.811°C. Die an der Tiegeloberfläche gemessene Temperatur liegt zwischen 1.200 bis 1.400°C und Temperaturen von 1.950 - 2.000°C im Inneren des Tiegels. Dies entspricht den Temperaturen im für die Siliziumgewinnung in der Industrie eingesetzten Lichtbogenofen.

Dabei ist eine Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen – wie auch im Lichtbogenofen – nur dann möglich, wenn sich in der oberflächennahen Schicht der Probe ein festes, geschlossenes Kondensat bilden kann. Dies wird durch den Einsatz zusätzlichen Quarzes begünstigt. Gleichzeitig konnte die als Kondensationsreaktion bezeichnete Disproportionierung von Siliziummonoxid zu Silizium und Siliziumdioxid



als primäre Siliziumbildungsreaktion identifiziert werden. Damit kommt der Kondensationsreaktion mit Blick auf den Reaktionsmechanismus der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen eine stärkere Bedeutung zu als dies im Lichtbogenofen der Fall ist.

Die Auswahl und Erprobung geeigneter, kontaminationsarmer Keramiken für die genutzten Versuchstiegel für den Einsatz im Mikrowellenofen erweist sich als besonders herausfordernd. Keines der Materialien erfüllt alle gestellten Anforderungen. Bornitrid und Siliziumcarbid sind in Kombination die beiden vielversprechendsten Werkstoffe. Durch den direkten Kontakt zwischen dem Reaktionsgemisch und späteren Silizium mit Bornitrid als Tiegelmateriale kommt es zu einer unerwünschten Kontamination mit Bor. Diese kann durch eine geeignete Beschichtung mittels Siliziumcarbid minimiert werden. Die technische Umsetzung eines solchen Konzepts erfordert eine weitere Auseinandersetzung mit möglichen Beschichtungsverfahren oder Fertigungsverfahren geeigneter, dünnwandiger Bauteile.

Als Rohstoffe können neben konventionellen Rohstoffen – Quarzkies und Holzkohle – auch Pellets aus hochreinen Rohstoffen eingesetzt werden. Dies bildet die Grundlage für eine Direktreduktion von Silizium im Mikrowellenofen. Für den direkten Einsatz im Mikrowellenofen werden Pellets mit einem molaren Quarzüberschuss eingesetzt, sodass sich das molare SiO_2 -C-Verhältnis von 1:2 auf 1:1,4 verschiebt. Wird jedoch die Kondensation als Quelle für Siliziumdioxid berücksichtigt, so entspricht die Bruttoreaktion wieder der bekannten Gleichung



Die Untersuchung der Siliziumreinheit beim Einsatz konventioneller Rohstoffe wie Quarzkies und Holzkohle zeigt, dass im Mikrowellenofen bereits durch den Wegfall der Kohleelektroden aus dem Lichtbogenofen eine höhere Qualität des Siliziums erzielt wird. Versuche mit herkömmlichen Rohstoffen bestätigen dies. Dabei steigt die Siliziumreinheit im Vergleich mit der industriellen Siliziumgewinnung von 98,5% auf mehr als 99%. Der neuartige Lösungsansatz erlaubt somit im Vergleich mit dem Lichtbogenofen die Gewinnung reineren Siliziums. Dies ist nicht nur durch reinere Werkstoffe und den Wegfall der Elektroden zu begründen.

Werden hochreine Rohstoffe in Form von Pellets eingesetzt, so steigt die darstellbare Siliziumreinheit auf mehr als 99,99%. Auffällig sind die hohen Werte für Aluminium, die mit ein bis zwei Größenordnungen deutlich über allen anderen Verunreinigungen liegen. Die Quelle der Aluminiumkontamination konnte bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Aluminium zählt jedoch zu den Elementen, die sich durch gerichtete Erstarrung im nachfolgenden Prozessschritt weitestgehend entfernen lassen. Während für Phosphor ein Wert erreicht wird, der bereits den Anforderungen an Solarsilizium entspricht, konnte dies für Bor aufgrund der beschriebenen Herausforderungen in der Auswahl geeigneter Keramiken noch nicht nachgewiesen werden.

Für den entwickelte, industrielle Lösungsansatz liegen die geschätzten Produktionskosten, je nach Umsetzungsszenario, zwischen 5,78 bis 10,18 \$/kg und sind nur über den Einsatz nachwachsender Rohstoffe erreichbar. Vor allem Reishülsen stellen eine vielversprechende Rohstoffquelle dar. Durch eine gezielte Veraschung ist direkt ein Gemisch aus Siliziumdioxid und Kohlenstoff darstellbar. Damit ist das gesetzte Kostenziel von weniger als 10 \$/kg nach der abschließenden Kristallisation erreichbar.

Neben den Rohstoffkosten entscheiden vor allem die Investitionskosten über die Abschreibungen über den industriellen Einsatz. Aufgrund der physikalischen Grenzen der Anlagengröße durch die begrenzte Eindringtiefe der Mikrowellen kann eine Anlage nicht beliebig skaliert werden. Dies erfordert eine aufwändige Regelung des Mikrowelleneintrags. Mikrowellentechnologie auf Basis von Halbleiterquellen bietet hierfür einen vielversprechenden Ansatz.

Aus den Ergebnissen lassen sich einige technisch-wissenschaftliche Fragestellungen für eine Weiterentwicklung des Lösungsansatzes und Untersuchung der Siliziumgewinnung im Allgemeinen ableiten. Dieser ist beispielweise der gezielte Umsatz von Quarz und Kohle zu Siliziummonoxid, dessen Kondensation und anschließendes Auslösen des Siliziums aus dem Kondensat, während der verbleibende Quarz erneut dem ersten Prozessschritt zugeführt wird.

Vor allem ein Eintrag von Bor durch den Einsatz von Bornitrid als Tiegelmateriale steht dem Verfahren heute entgegen. Ein geeigneter Lösungsansatz ist der Einsatz einer Schicht aus Siliziumcarbid zur Auskleidung der Reaktionszone. Dabei gilt es die Fertigungsmöglichkeiten und Haltbarkeit solcher Schichten zu untersuchen. Unabhängig hiervon ist die Entwicklung weiterer Lösungsansätze, wie die Aufteilung des Prozesses in zwei Reaktoren wie in Kapitel 6.1 diskutiert.

Der Einsatz von Halbleiterquellen bringt eine Vielzahl von Vorteilen hinsichtlich der Anlagenkomplexität und der Steuerung mit sich. Die Nutzung solcher Vorteile ist jedoch nur bei geringen Kosten und entsprechenden Leistungen möglich. Heute am Markt verfügbare Mikrowellenquellen weisen lediglich Leistungen von weniger als 1 kW auf. Mit den gegebenen Wärmeverlusten scheint dies noch nicht ausreichend.

Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist eng an die Temperaturverteilung gekoppelt. Simulationen, insbesondere die Mikrowellenerwärmung, scheitern an einer mangelnden Datengrundlage. Dies gilt besonders für Mikrowelleneigenschaften bei hohen Temperaturen, aber auch der Wärmeleitfähigkeit von Gemischen und einer sich im Laufe der Reaktion verändernden chemischen und strukturellen Zusammensetzung des Gemisches. Die Datengrundlage gilt es zu verbessern.

Die unmittelbare Prozesssteuerung im Mikrowellenofen erlaubt zudem die schrittweise Analyse einzelner Reaktionszustände. Dabei kann der Einsatz von Computertomographie eine zerstörungsfreie Betrachtung des eingefrorenen Reaktionszustands ermöglichen. Dies erlaubt neue Einblicke in die Untersuchung des Mechanismus der Siliziumgewinnung.

Mithilfe des neuartigen Lösungsansatzes ist es möglich Silizium zu gewinnen, dass sich für eine weitere Verwendung in der Fertigung von Solarzellen eignet. Gleichzeitig erlaubt der Ansatz den Einsatz nachwachsender Rohstoffe, was die Gewinnung von Silizium und somit auch die Produktion von Solarzellen zu einer nachhaltigen Energieform werden lässt.

8 Literatur

- [1] B. Ceccaroli und O. Lohne, „Solar Grade Silicon Feedstock“ in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque, Hg., 2nd ed., Chichester: Wiley, 2011, S. 169–218.
- [2] A. R. Cabal, „Understanding and Improving the Chemical Vapor Deposition Process for Solar Grade Silicon Production“. Dissertation, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid (Spanien), 2015.
- [3] E. Williams, „Global Production Chains and Sustainability: The Case of High-Purity Silicon and its Applications in IT and Renewable Energy“, The United Nations University, Tokyo (Japan), 2000.
- [4] J. Bernreuter, „The 2014 Who's Who of Solar Silicon Production“, Bernreuter Research, Würzburg, Jan. 2014.
- [5] B. Andresen, „Operational Aspects of the Metallurgical Silicon Process“ in *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII*, Kristiansand (Norwegen), Jun. 2016, S. 63–74.
- [6] L. P. Hunt und V. D. Dosaj, „Solar Silicon via the Dow Corning Process“, Dow Corning Corp., 1979.
- [7] H. A. Aulich, F.-W. Schulze und J. G. Grabmaier, „Verfahren zur Herstellung von Solarsilicium“, *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 56, Nr. 9, S. 667–673, 1984.
- [8] E. Enebakk, A. K. Sjøland, J. T. Håkedal und R. Tronstad, „Dopant Specification of Compensated Silicon for Solar Cells of Equal Efficiency and Yield as Standard Solar Cells“. Trondheim (Norwegen), Jun. 3 2019.
- [9] PV Insights, *Weekly Spot Prices*. [Online] Verfügbar unter: <http://pvinsights.com/>. Zugriff am: 16. Juli 2018.
- [10] I. Grubben-Strømnes, „Silicon Market Outlook: Challenges and Opportunities“. Lissabon (Portugal), Jul. 21 2017.
- [11] E. G. Acheson, „Researches on electric furnace products“, *Trans. Faraday Soc.*, Jg. 7, June, S. 217, 1912.
- [12] B. Andresen, „The Metallurgical Silicon Process Revisited“ in *Silicon for the Chemical and Solar Industry X: Location: Ålesund - Geiranger, Norway, June 28 - July 02, 2010*, H. A. Øye, Hg., Trondheim: Department of Materials Science and Engineering Norwegian University of Science and Technology, 2010, S. 9–21.
- [13] A. Schei, J. K. Tuset und H. Tveit, *Production of High Silicon Alloys*. Trondheim: TAPIR, 1998.
- [14] T. Hannesson, „The Si Process“, Mai. 13 2017.
- [15] E. Ringdalen und M. Tangstad, „Reaction Mechanisms in Carbothermic Production of Silicon, Study of Selected Reactions“ in *International Smelting Technology Symposium*, J. P. Downey, T. P. Battle und J. F. White, Hg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2012, S. 195–203.
- [16] J. Vangskåsen, „Metal-producing Mechanisms in the Carbothermic Silicon Process“. Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 2012.
- [17] J. K. Tuset und O. Raaness, „Reactivity of Reduction Materials for the Production of Silicon, Silicon-Rich Ferroalloys and Silicon Carbide“ in *34th Electric Furnace Conference Proceedings*, Srt. Louis (USA), S. 101–107.
- [18] T. Videm, „Reaction Rate of Reduction Materials for the (Ferro)Silicon Furnace“ in *INFACON XII*, 1995, S. 221–230.
- [19] O. Raaness und R. Gray, „Coal in the Production of Silicon Rich Alloys“ in *INFACON XII*, 1995, S. 201–219.
- [20] S. Selmer-Olsen, „The Silicon Metal Process : A Thermodynamical Study“ in *39th Electric Furnace Conference Proceedings*, Houston, 1982, S. 310–318.

- [21] K. Melkonyan und S. de Haan, „PV Module Materials Report - 2014 Edition“, IHS Technology, 2014.
- [22] A. R. Peaker und V. P. Markevich, „Electrical and Optical Defect Evaluation Techniques for Electronic and Solar Grade Silicon“ in *Lecture notes in physics*, volume 916, *Defects and impurities in silicon materials: An introduction to atomic-level silicon engineering*, Y. Yoshida und G. Langouche, Hg., Tokyo, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2015, S. 129–180.
- [23] G. del Coso, C. del Cañizo und W. C. Sinke, „The impact of silicon feedstock on the PV module cost“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jg. 94, Nr. 2, S. 345–349, 2010.
- [24] Semiconductor Equipment and Material International, Hg., „SEMI PV17-0611: Specification for Virgin Silicon Feedstock Materials for Photovoltaic Applications“, Mai. 2011.
- [25] B. Ceccaroli und S. Pizzini, „Processes“ in *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*, S. Pizzini, Hg., Chichester: Wiley, 2012.
- [26] M. Tayyib et al., „Two years performance comparison of Elkem Solar multicrystalline silicon with polysilicon in a PV grid-connected system“ in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Denver, CO, USA, Jun. 2014 - Jun. 2014, S. 3230–3233.
- [27] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, 2. Aufl. Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl., 2000.
- [28] W. Shockley und H. Queisser, „Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells“, *J. Appl. Phys.*, Jg. 32, Nr. 3, S. 510–519, 1961.
- [29] Fraunhofer ISE, Hg., „Photovoltaics Report“, Freiburg, Mrz. 2019. [Online] Verfügbar unter: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>. Zugriff am: 29. Juli 2019.
- [30] TSMC Solar, *Commercial-size Modules (1.09m²) Set CIGS 16.5% Efficiency Record*, 2015.
- [31] First Solar Inc., Hg., „Annual Report 2016“. [Online] Verfügbar unter: https://s2.q4cdn.com/646275317/files/doc_financials/annual/First_Solar_Annual_Report_Web_Posting.pdf. Zugriff am: 29. Juli 2019.
- [32] J. Bernreuter, *Siliziumverbrauch sinkt bis 2020 auf 3,6 Gram pro Watt*. Würzburg, 2017.
- [33] F. Bischoff, „Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium“, DE1233370B.
- [34] B. Ceccaroli, E. Øvrelid und S. Pizzini, Hg., *Solar silicon processes: Technologies, challenges, and opportunities*. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.
- [35] T. Torvund, „REC Silicon“, Mrz. 16 2017.
- [36] R. Staudigl, „2017 Capital Market Day - Wacker Chemie AG: Managing for Growth and Cash“. London (GB), Okt. 4 2017.
- [37] J. Bernreuter, *Wacker ist neuer Polysilizium-Weltmarktführer*. Würzburg, 2017.
- [38] J. P. Downey, T. P. Battle und J. F. White, Hg., *International Smelting Technology Symposium*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [39] B. Ceccaroli und R. Tronstad, „Elkem Solar and the Norwegian PV Industry through 40 Years (1975-2015)“.
- [40] J. O. Odden, G. Halvorsen, H. Rong und R. Gløckner, „Comparison of the Energy Consumption in Different Production Processes for Solar Grade Silicon“ in *Conference Proceedings*, Oslo (Norwegen), Jun. 2008, S. 75–90.
- [41] Wacker Chemie AG, „Annual Report 2015“, 2015.
- [42] T. Torvund, „Granular Polysilicon Technology“, Mai. 17 2012.
- [43] Nordic Investment Bank, *Solar Silicon Production Takes off in Norway*. [Online] Verfügbar unter: https://www.nib.int/who_we_are/news_and_media/articles/167/solar_silicon_production_takes_off_in_norway. Zugriff am: 18. Juli 2018.
- [44] M. de Wild-Scholten und R. Gløckner, „Environmental Footprint of Elkem Solar Silicon“ in *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*, Bergen (Norwegen), Jun. 2012, S. 83–92.

- [45] Bloomberg Finance L.P., *Commodity Price Graph for BNEF Survey Spot Polysilicon Overall Average Price*. [Online] Verfügbar unter: https://www.bloomberg.com/professional/solution/bloomberg-terminal/?utm_source=bloomberg-menu&utm_medium=terminal&bbgsum=DG-WS-PROF-SOLU-TERMINAL-bbgmenu. Zugriff am: 30. Juli 2018.
 - [46] G. W. Lask und N. Ruuth, „Development and Use of Silgro Carbon-Silica Briquettes in Silicon Metal Furnaces“ in *Proceedings*, New Orleans, Louisiana (USA), 1989, S. 252–256.
 - [47] V. Myrvågnes, „Carbon Based Briquettes - A Review“. Trondheim (Norwegen), Okt. 22 2018.
 - [48] R. Perruchoud und J.-C. Fischer, *High Purity Composite Briquette for Direct UMG-Si Production in Arc Furnaces*. [Online] Verfügbar unter: https://www.rd-carbon.com/data/documents/research-development/Upgraded_metallurgical_Si_solar_grade_metal.pdf. Zugriff am: 11. April 2018.
 - [49] A. Schei, „On the Chemistry of Ferrosilicon Production“, *Tidsskr. Kjemi. Bergv.*, Jg. 17, S. 152–158, 1967.
 - [50] L. J. Geerligs *et al.*, „Solar-Grade Silicon by a Direct Route Based on Carbothermic Reduction of Silica: Requirements and Production Technology“ in *Proceedings of the 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, Breckenridge, BO (USA), 2002, S. 215–218.
 - [51] B. E. Ehlen, „Silicon for Solar Cells at Low Costs on an Intermediate Scale“, Energy Research Center of the Netherlands (ECN), 2006.
 - [52] L. Nygaard, B. Andresen und S. Christiansen, „Starting Materials for Production of Solar Grade Silicon Feedstock,“ EP2530050A1.
 - [53] Evonik Industries AG, Hg., „Geschäftsbericht 2011“, Duisburg, 2011.
 - [54] M. Yoshiyagawa *et al.*, „Production of SoG-Si by Carbothermic Reduction of High Purity Silica“ in *Clean and Safe Energy Forever: Congress Proceedings*, 1990, S. 93–102.
 - [55] B. Hallam, "Quartz for Solar Silicon Production", E-Mail, Jul. 2018.
 - [56] HPQ-Silicon Resources Inc., *Silicon Metal: THE Solar Metal HPQ: THE Silicon Metal Producers: Becoming the Lowest Cost, Lowest Carbon Footprint Producer of Silicon Metal*. [Online] Verfügbar unter: <http://www.hpqsilicon.com/wp-content/uploads/2018/03/HPQ-MARCH-2-2018-VER-With-APPENDIX.pdf>. Zugriff am: 24. Juli 2018.
 - [57] R. Sikora und M. Schönfeld, "Carbon Black for Solar Silicon Production", Gespräch, Nov. 2016.
 - [58] J. Dunn, *RSI Silicon - Solar Grade Silicon Breakthru!* [Online] Verfügbar unter: http://www.o-lino.org/wp-content/uploads/2009/02/mit_rsi_si_overview_v8.pdf. Zugriff am: 29. August 2018.
 - [59] T. Noda, „Processes and Process Developments in Japan“ in *Proceedings of the Flate-Plate Solar Array Project Workshop on Low-Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar-Cell Applications*, Las Vegas, NV (USA), 1986, S. 213–231.
 - [60] S. Amendola, „Method for Making Silicon for Solar Cells and other Applications,“ US1168599.
 - [61] D. M. Pozar, *Microwave engineering*, 3. Aufl. Reading, Mass.: Addison-Wesley, op. 2005.
 - [62] *Frequenzplan*.
 - [63] A. C. Metaxas und R. J. Meredith, *Industrial microwave heating*. London: The Institution of Engineering and Technology, 2008.
 - [64] R. Meredith, *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. London: IET, 1998.
 - [65] W. Demtröder, *Experimentalphysik*, 4. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
 - [66] J. C. Maxwell, „A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Jg. 155, Nr. 0, S. 459–512, 1865.
 - [67] J. C. Maxwell, „On a Method of Making a Direct Comparison of Electrostatic with Electromagnetic Force; With a Note on the Electromagnetic Theory of Light“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Jg. 158, Nr. 0, S. 643–657, 1868.
 - [68] V. K. Saxena und U. Chandr, „Microwave Synthesis: a Physical Concept“ in *Microwave Heating*, U. Chandra, Hg., InTech, 2011.
-

- [69] V. I. Sokolov, S. I. Shalgunov, I. G. Gurtovnik, L. G. Mikheeva und I. D. Simonov-Emel'yanov, „Dielectric Characteristics of Glass Fibre Reinforced Plastics and Their Components“, *International Polymer Science and Technology*, Jg. 32, Nr. 7, S. 62–67, 2005.
- [70] S. O. Nelson, „Determining Dielectric Properties of Coal and Limestone by Measurements on Pulverized Samples“, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, Jg. 31, Nr. 4, S. 215–220, 1996.
- [71] S. Marland, A. Merchant und N. Rowson, „Dielectric properties of coal“, *Fuel*, Jg. 80, Nr. 13, S. 1839–1849, 2001.
- [72] B. Vos, J. Mosman, Y. Zhang, E. Poels und A. Blik, „Impregnated Carbon as a Susceptor Material for Low Loss Oxides in Dielectric Heating“, *Journal of Materials Science*, Jg. 38, Nr. 1, S. 173–182, 2003.
- [73] B. L. Hayes, *Microwave synthesis: Chemistry at the speed of light*. Mathews, N.C.: CEM Publishing, 2002.
- [74] A. Baysar, J. Koester und S. El-Ghazaly, „Dielectric Property Measurement of Polycrystalline Silicon at High Temperatures“, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, Jg. 26, Nr. 3, S. 145–155, 1991.
- [75] J. E. Atwater und R. R. Wheeler, „Temperature dependent complex permittivities of graphitized carbon blacks at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz“, *Journal of Materials Science*, Jg. 39, Nr. 1, S. 151–157, <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000007739.07797.08>, 2004.
- [76] D. E. Clark und W. H. Sutton, „Microwave Processing of Materials“, *Annual Review of Materials Science*, Jg. 26, Nr. 1, S. 299–331, 1996.
- [77] T. A. Baeraky, „Microwave Measurements of the Dielectric Properties of Silicon Carbide at High Temperature“, *Egypt. J. Sol.*, Jg. 25, Nr. 2, 2002.
- [78] H. Frohne und E. Ueckert, *Elektrische und magnetische Felder*, 4. Aufl. Stuttgart: Teubner, 1983.
- [79] R. M. Hutcheon *et al.*, „Measurements of high-temperature RF and microwave properties of selected aluminas and ferrites used in accelerators“ in *Conference Record of the 1991 IEEE Particle Accelerator Conference*, San Francisco, CA, USA, Mai. 1991, S. 795–797.
- [80] C. Monka, „Elektromagnetische Materialcharakterisierung für die Mikrowellenprozessentechnik: EMMA“. Projektantrag, TU Braunschweig, Institut für Hochfrequenztechnik (IHF), 2015.
- [81] S. Pielsticker, „Simulation zum Temperaturprofil im Reaktionsgemisch der carbothermischen Reduktion von Quarz im Mikrowellenofen“. Masterarbeit, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, 2014.
- [82] K. Lichtenecker, „Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper“, *Phys. Z.*, Nr. 27, S. 115–116, 1926.
- [83] R. Chuman, „Optimierung eines COMSOL-Simulationsmodells zur Abbildung eines Mikrowellenofens“. Studienarbeit, 2016.
- [84] *COMSOL Multiphysics*. COMSOL AB, 2017.
- [85] B. Machulec, S. Gil und W. Bialik, „Similarity of Ferrosilicon Submerged Arc Furnaces With Different Geometrical Parameters“, *Archives of Metallurgy and Materials*, Jg. 62, Nr. 4, S. 2343–2347, 2017.
- [86] Toshiba Corp., „TOSHIBA Industrial Magnetron E3327: Datenblatt“, 2014.
- [87] C. Kramer und A. Mühlbauer, Hg., *Praxishandbuch Thermoprozess-Technik: Band I: Grundlagen Verfahren*. Essen: Vulkan-Verlag, 2002.
- [88] R. E. Collin, *Foundations for microwave engineering*, 2. Aufl. New Delhi: Wiley India, 2011.
- [89] S. L. Einarsdóttir, „Waste Heat Recovery and Utilization at United Silicon Iceland“. Bachelorarbeit, University of Iceland, Reykjanesbær (Island), 2016.

- [90] E. Pert *et al.*, „Temperature Measurements during Microwave Processing: The Significance of Thermocouple Effects“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 84, Nr. 9, S. 1981–1986, 2001.
- [91] M. Milwich, Hg., „Faserverbund-Leichtbau mit automatisierter Mikrowellenprozesstechnik hoher Energieeffizienz (FLAME): Schlussbericht des BMBF-Verbundprojektes“, 2015.
- [92] M. Kadkhodabeigi, „Modeling of Tapping Processes in Submerged Arc Furnace“. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 2011.
- [93] K.-D. Linsmeier, *Technische Keramik: Werkstoffe für höchste Ansprüche*, 2. Aufl. Landsberg/Lech: Verl. Moderne Industrie, 2010.
- [94] D. R. Lide, Hg., *CRC handbook of chemistry and physics*, 78. Aufl. Boca Raton, Florida (USA): Taylor & Francis, 1997.
- [95] Gieß- Technische- Sonderkeramik (GTS) GmbH & Co. KG, „Q100 Broschüre“, Düsseldorf, 2017.
- [96] Gieß- Technische- Sonderkeramik (GTS) GmbH & Co. KG, „Labortiegel: AL99-G (99,7% Al₂O₃)“, Düsseldorf. [Online] Verfügbar unter: http://www.gts-keramik.de/images/produkte/downloads-2017/GTS_Tiegel-AL99-G.pdf. Zugriff am: 26. Juli 2018.
- [97] Z. Peng, J. Y. Hwang und M. Andriese, „Design of Double-Layer Ceramic Absorbers for Microwave Heating“, *Ceram. Int.*, Jg. 39, Nr. 6, S. 6721–6725, 2013.
- [98] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle, *Keramik*, 7. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [99] W. B. Westphal und A. Sils, „Dielectric Constant and Loss Data“. Technical Report AFML-TR-72-39, Massachusetts Institute of Technology (MIT), 1972.
- [100] FRIATEC GmbH, „Degussit Y23: Werkstoff: Yttriumoxid (Y₂O₃)“. Werkstoffdatenblatt, Jun. 2017. [Online] Verfügbar unter: <https://www.friatec.de/content/friatec/de/Keramik/FRIALIT-DEGUSSIT-Oxidkeramik/Technische-Keramik/downloads/WD-DEGUSSIT-Y23.pdf>. Zugriff am: 10. August 2018.
- [101] Sindlhauser Materials GmbH, *Oxidkeramiken*. [Online] Verfügbar unter: <http://www.sindlhauser.de/de/oxidkeramiken.html>. Zugriff am: 10. August 2018.
- [102] J. S. Thorp und H. P. Buckley, „The Dielectric Constants of Current-Blackened Single Crystal Yttria-Stabilized Zirconia“, *J. Mater. Sci.*, Jg. 10, Nr. 8, S. 1401–1408, 1973.
- [103] CeramTec GmbH, „Keramische Werkstoffe: Hochleistungskeramik für den Maschinen- und Anlagenbau“, 2017.
- [104] Henze BNP AG, „HeBoSint: Produktdatenblatt“, Apr. 2018. [Online] Verfügbar unter: https://www.henze-bnp.de/PDF/HeBoSint_PD_D.pdf?m=1522309953&. Zugriff am: 26. Juli 2018.
- [105] Morgan Advanced Materials PLC, „PBN - Pyrolytic Boron Nitrid: Datenblatt“, Feb. 2018. [Online] Verfügbar unter: <http://www.morgantechnicalceramics.com/media/2315/pbn-datasheet.pdf>. Zugriff am: 31. Juli 2018.
- [106] Xiamen Unipretec Ceramic Technology Co., Ltd., *BN Boron Nitride Ceramics: BN Boron Nitride Nozzles For Molten Metal Gas Atomization*. [Online] Verfügbar unter: http://www.unipretec.com/bn-boron-nitride-nozzles-for-molten-metal-gas-atomization_p93.html. Zugriff am: 10. August 2018.
- [107] Xiamen Unipretec Ceramic Technology Co., Ltd., *Silicon Nitride: Datenblatt*. [Online] Verfügbar unter: http://www.unipretec.com/materials_c33. Zugriff am: 26. Juli 2018.
- [108] F. Zhou *et al.*, „Activated carbon and graphite facilitate the upgrading of Indonesian lignite with microwave irradiation for slurryability improvement“, *Fuel*, Jg. 170, S. 39–48, 2016.
- [109] SGL CARBON GmbH, „Spezialgraphite für die Photovoltaikindustrie“, 2015.
- [110] S. Aramaki und R. Roy, „Revised Equilibrium Diagram for the System Al₂O₃“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 45, Nr. 5, S. 222–229, 1962.

- [111] A. Simpson und A. D. Stuckes, „The thermal conductivity of 'isotropic' and hot-pressed boron nitride“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 9, Nr. 4, S. 621–630, 1976.
- [112] H. L. Bassett und S. H. Bomr, Jr., „Complex Permittivity Measurements during High Temperature Recycling of Space Shuttle Antenna Window and Dielectric Heat Shield Materials“, Georgia Inst. of Tech., Washington (USA), 1973.
- [113] G. Hahn und A. Schönecker, „New crystalline silicon ribbon materials for photovoltaics“, *J. Phys.: Condens. Matter*, Jg. 16, Nr. 50, R1615-R1648, 2004.
- [114] Y. Takeuchi, T. Abe, T. Kageyama und H. Sakai, „RF Dielectric Properties of SiC Ceramics and their Application to Design of HOM Absorbers“ in *Proceedings of the 2005 Particle Accelerator Conference*, Knoxville, TN, USA, Mai. 2005, S. 1195–1197.
- [115] H. Abderrazak und E. S. B. Hadj Hmi, „Silicon Carbide: Synthesis and Properties“ in *Properties and Applications of Silicon Carbide*, R. Gerhardt, Hg., InTech, 2011.
- [116] H. Sasaki, E. Tokizaki, X. M. Huang, K. Terashima und S. Kimura, „Temperature Dependence of the Viscosity of Molten Silicon Measured by the Oscillating Cup Method“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Jg. 34, Part 1, No. 7A, S. 3432–3436, 1995.
- [117] W. Polkowski *et al.*, „Wetting Behavior and Reactivity of Molten Silicon with h-BN Substrate at Ultrahigh Temperatures up to 1750 °C“, *J. of Materi Eng and Perform*, Jg. 232, S. 373–391, 2017.
- [118] H. Ziebold, „Wärmetechnische Auslegung eines Hochtemperatur-Mikrowellenreaktors“. Studienarbeit, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, 2012.
- [119] M. Buryan, *Entwicklung von Auslegungsprinzipien für mikrowellen- und gasbeheizte Hybrid-Sinteröfen*. @Freiberg (Sachsen), Techn. Univ. Bergakad., Diss., 2004. Göttingen: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek.
- [120] M. S. Spotz, D. J. Skamser und D. L. Johnson, „Thermal Stability of Ceramic Materials in Microwave Heating“, *J American Ceramic Society*, Jg. 78, Nr. 4, S. 1041–1048, 1995.
- [121] T. V. C. T. Chan und H. C. Reader, *Understanding microwave heating cavities*. Boston: Artech House, 2000.
- [122] E. Dal Martello, „Impurity Distribution and Reduction Behavior of Quartz in the Production of High Purity Silicon“. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 2012.
- [123] K.-D. Gruner, „Grundlagen der berührungslosen Temperaturmessung “Strahlungsthermometrie”“, Raytek GmbH, Berlin, 2007.
- [124] F. Edler, „Temperatur“ in *VDI-Buch*, / Hans-Jürgen Gevatter (Hrsg.) ; 2, *Geräte: Mit 38 Tabellen*, H.-J. Gevatter, Hg., Berlin: Springer, 2000, S. 205–233.
- [125] J. Stark und B. Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton*, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer Vieweg, 2013.
- [126] P. Ryan, „The Next Big Thing SILICON (but it is not what you think)“ in *Conference Proceedings*, Oslo (Norwegen), Jun. 2008, S. 9–24.
- [127] V. M. Glazov, S. N. Číževskaja, N. N. Glagoleva und A. Tybulewicz, *Liquid semiconductors*. New York: Plenum Press, 1969.
- [128] G. Mount, L. Wang, K. Putyera und M. Lepage, „Characterization of Solar Grade Silicon Contaminants“, S. 11–14.
- [129] E. H. Myrhaug und H. Tveit, „Material Balance of Trace Elements in the Ferrosilicon and Silicon Process“ in *58th Electric Furnace Conference and 17th Process Technology Conference proceedings*, Orlando, Florida (USA), 2000, S. 591–607.
- [130] N. E. Kamfjord, „Mass and Energy Balances of the Silicon Process“. Doktorarbeit, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 2012.

- [131] E. Myrhaug, „Non-fossil Recuction Materails in the Silicon Process - Properties and Behavior“. Doktorarbeit, Department of Materials, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 2003.
- [132] K. Aasly, „Properties and Behavior of Quartz for the Silicon Process“. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 2008.
- [133] H. Bolze, „Pyrolytische Herstellung und Charakterisierung einer Kohleschüttung zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen“. Masterarbeit, 2014.
- [134] RICHTLINIE 2001/111/EG DES RATES vom 20. Dezember 2001 über bestimmte Zuckerarten für die menschliche Ernährung, 2002.
- [135] Metso Corp., *Basics in Minerals Processing*, 11. Aufl., 2018.
- [136] M. Müller, „Mixing and Agglomeration in Eirich Mixers“. Trondheim (Norwegen), Nov. 22 2016.
- [137] G. Eranna, *Crystal growth and evaluation of silicon for VLSI and ULSI*.
- [138] F. Schmid, „Origin of SiC Impurities in Silicon Crystals Grown from the Melt in Vacuum“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 126, Nr. 6, S. 935, 1979.
- [139] H. Wuthnow und G. Routschka, *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*, 4. Aufl. Essen: Vulkan-Verlag, 2012.
- [140] I. Ganey, „Perspectives for the EU ETS and Similar Schemes around the World and their Impact as Direct and Indirect Costs for the Ferroalloys and Silicon Metal Industry“. Lissabon (Portugal), Nov. 21 2017.
- [141] R. Singh und B. K. Dhindaw, „PRODUCTION OF HIGH PURITY SILICON FROM RICE HUSK FOR USE IN SOUR CELLS“ in *Sun: Mankind's Future Source of Energy*, Elsevier, 1978, S. 776–781.
- [142] B. O. Ayomanor und K. Vernon-Parry, „Potential Synthesis of Solar-Grade Silicon from Rice Husk Ash“, *SSP*, Jg. 242, S. 41–47, 2015.
- [143] J. C. Marchal, D. J. Krug III, P. McDonnell, K. Sun und R. M. Laine, „A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source“, *Green Chem.*, Jg. 17, Nr. 7, S. 3931–3940, 2015.
- [144] A. T. Haug *et al.*, „Carbon Neutral Metal Production: A New Enviornemtal Friendly Method for Production of Silicon“ in *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII*, Kristiansand (Norwegen), Jun. 2016, S. 1–8.
- [145] R. Vicintin, „Headed for Green Silicon“. Lissabon (Portugal), 2016.
- [146] C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo und G. Rea, „Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Jg. 38, Nr. 6, S. 2216–2224, 1999.
- [147] N. Nhlanhla und M. Edison, „A Review and Discussion of Waste Tyre Pyrolysis and Derived Products“ in *Lecture notes in engineering and computer science, World Congress on Engineering: WCE 2014 : 2-4 July, 2014, Imperial College London, London, U.K.*, S. I. Ao, L. Gelman, D. W. L. Hukins, A. Hunter und A. Korsunsky, Hg., Hong Kong: Newswood Limited; International Association of Engineers, 2014.
- [148] European Tyre & Rubber Manufacturers' Association (ETRma), „End of Life Tyres: A Valuable Resource with Growing Potential“, 2011.
- [149] B. Glaser und P. E. Stoknes, „Carbon Cpture and Use as an Alternative to Carbon Capture and Storage“ in *Advances in agroecology, Agroecology, ecosystems, and sustainability*, N. Benkeblia, Hg., Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2015, S. 57–80.
- [150] Q. Liu und B.-t. Liu, „Application and Development of Urban Biogas Industrialization in China“ in *Materials engineering and environmental science: Proceedings of the 2015 International Conference on Materials Engineering and Environmental Science (MEES2015), Wuhan, China, Semp-tember 25-27, 2015*, Q. Xu, Hg., Singapore: World Scientific, 2016, S. 559–567.

- [151] J. D. Martínez, R. Murillo und T. Garcia, „Production of Carbon Black from the Waste Tires Pyrolysis“ (spa;eng), *Boletín del Grupo Español del Carbón*, Nr. 30, S. 10–14, <http://www.gecarbon.org/boletin.asp>, 2013.
- [152] A. Mehta und R. P. Ugwekar, „Extraction of Silica and other Related Products from Rice Husk“, *Int. J. Engine. Res.*, Jg. 5, Nr. 8, S. 43–48, 2015.
- [153] J. A. Amick, J. V. Milewski und F. J. Wright, „Method for Producing Solar Cell-Grade Silicon from Rice Hulls“, 4,214,920, USA 23,300.
- [154] R. M. Laine, J. C. Marchal, D. J. Krug und V. Popova, „Solar Grade Silicon from Agricultural By-Products“, Mayaterials, Inc., Ann Arbor, MI (USA), 2012.
- [155] H. Hjartarson, „Waste Heat Utilization at Elkem Ferrosilicon Plant in Iceland“. Dissertation, University of Iceland, Reykjavik (Island), 2009.
- [156] M. Tangstad, M. Ksiazek, V. Andersen und E. Ringdalen, „Small Scale Laboratory Experiments Simulating an Industrial Silicon Furnace“ in *Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress: Sustainable Future*, Helsinki (Finnland), 2010, S. 661–670.
- [157] K. Wiik, „Kinetics and Reaction between Silica and Carbon“. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 1990.
- [158] J. Vangskåsen und O. Høgsand, „Investigation of Cavity and Condensate Formation in the Silicon Process“. ReSiNa Project - Student Report, Norwegian University of Science and Technology, 2011.
- [159] H. Mølnås, „Investigation of SiO-Condensate Formation in the Silicon Process“. TMT 4500 - Project Report, Norwegian University of Science and Technology, 2010.
- [160] G. Coletti, D. Macdonald und D. Yang, „Role of Impurities in Solar Silicon“ in *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*, S. Pizzini, Hg., Chichester: Wiley, 2012, S. 79–126.
- [161] Elkem Solar AS, „Elkem Solar Silicon (ESS): Product Information“, 2013.
- [162] Duotherm Stark Isoliersysteme GmbH & Co. KG, „Produktübersicht - Vakuumformteile“, 2016.
- [163] G. Routschka, Hg., *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*, 3. Aufl. Essen: Vulkan-Verl., 2001.
- [164] M. Liaw und F. S. D'Aragona, „Sequential Purification and Crystal Growth for the Production of Low Cost Silicon Substrates: Quarterly TEchnical Report No. 3“, 1980.
- [165] L. Raabe *et al.*, „The effect of graphite components and crucible coating on the behaviour of carbon and oxygen in multicrystalline silicon“, *Journal of Crystal Growth*, Jg. 318, Nr. 1, S. 234–238, 2011.
- [166] A. Ciftja, „Solar Silicon Refining: Inclusions, Settling, Filtration, Wetting“. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Norwegen), 2009.
- [167] B. G. Del Campo, „Production of Activated Carbon from Fast Pyrolysis Biochar and the Detoxification of Pyrolytic Sugars for Ethanol Fermentation“. Dissertation, Iowa State University, Ames, IA (USA), 2015.
- [168] Committee for the Common Organization of Agricultural Markets, Hg., „Sugar Market Situation“, European Commission, Jul. 2018. [Online] Verfügbar unter: https://ec.europa.eu/agriculture/sites/agriculture/files/market-observatory/sugar/doc/market-situation_en.pdf. Zugriff am: 6. August 2018.
- [169] eurostat, *Electricity Price Statistics: Electricity Prices for Non-Household Consumers*. [Online] Verfügbar unter: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Electricity_price_statistics#Electricity_prices_for_non-household_consumers. Zugriff am: 6. August 2018.
- [170] Industrial Microwave Systems, L.L.C, *Frequently Asked Questions*. [Online] Verfügbar unter: <http://www.industrialmicrowave.com/faqs.htm>. Zugriff am: 6. August 2018.

- [171] J. Maurits, „Reducing Polysilicon Materials Costs“, *Photovoltaics International*, Nr. 13, S. 41–47, 2011.
- [172] K. Motzfeldt, *Carbothermal production of aluminium: Chemistry and technology*. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1989.
- [173] MACOM Technology Solutions Inc., *The Evolution of the Microwave: From Magnetrons to Solid-State Energy*. [Online] Verfügbar unter: <https://www.macom.com/blog/the-evolution-of-the-microwave-f>. Zugriff am: 6. August 2018.
- [174] R. Wesson, „RF Solid State Cooking White Paper“. Whitepaper, Ampleon Netherlands B.V., 2016.
- [175] M. Mallah, "Kosteneinsparungen Halbleiterquellen", Persönliches Gespräch, Sep. 2018.
- [176] T. B. Reed, *Free energy of formation of binary compounds: An atlas of charts for high-temperature chemical calculations*. Cambridge [Mass.], London: M.I.T. Press, 1971.
- [177] D. R. Stull und H. Prophet, *JANAF thermochemical Tables*, 2. Aufl. Washington: U.S. Gov. Print. Off, 1971.
- [178] S. Howard, *Ellingham Maker*. [Online] Verfügbar unter: http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/EllinghamMaker_v12-5.xls. Zugriff am: 10. Oktober 2018.
- [179] *VDI-Wärmeatlas*, 11. Aufl. Berlin: Springer Berlin, 2013.

Anhang

A. Thermodynamische Berechnungen

Reaktionsgleichgewicht

Die Reaktionsgleichgewichtskonstante K_x ist als Funktion der Temperatur und des Drucks über das chemische Potenzial mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG verknüpft, sodass gilt:

$$K_x(T, p) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{Gl. A.1}$$

mit der Gaskonstante $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$. Für Gase lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_p ferner über den Partialdruck beschreiben:

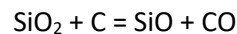
$$K_p = \prod \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_i} \cdot K_x \quad \text{Gl. A.2}$$

Da im betrachteten System Si-O-C gilt, dass

$$p_{\text{SiO}} + p_{\text{CO}} = p_{\text{atm}} = 1 \text{ bar} \quad \text{Gl. A.3}$$

lässt sich mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie nun der Partialdruck des Siliziummonoxids als Funktion der Temperatur berechnen. Andere Gasspezies werden somit vernachlässigt.

Für die Reaktion zwischen Quarz und Kohle nach Gl. 2.3



gilt daher exemplarisch:

$$K_p = p_{\text{SiO}} \cdot p_{\text{CO}} = p_{\text{SiO}} \cdot (p_{\text{atm}} - p_{\text{SiO}}) \quad \text{Gl. A.4}$$

$$\Leftrightarrow K_p = -p_{\text{SiO}}^2 + p_{\text{atm}} \cdot p_{\text{SiO}} \quad \text{Gl. A.5}$$

$$\Leftrightarrow 0 = -p_{\text{SiO}}^2 + p_{\text{atm}} \cdot p_{\text{SiO}} - K_p \quad \text{Gl. A.6}$$

Die quadratische Gl. A.6 kann nun gelöst werden.

Ellingham-Diagramme

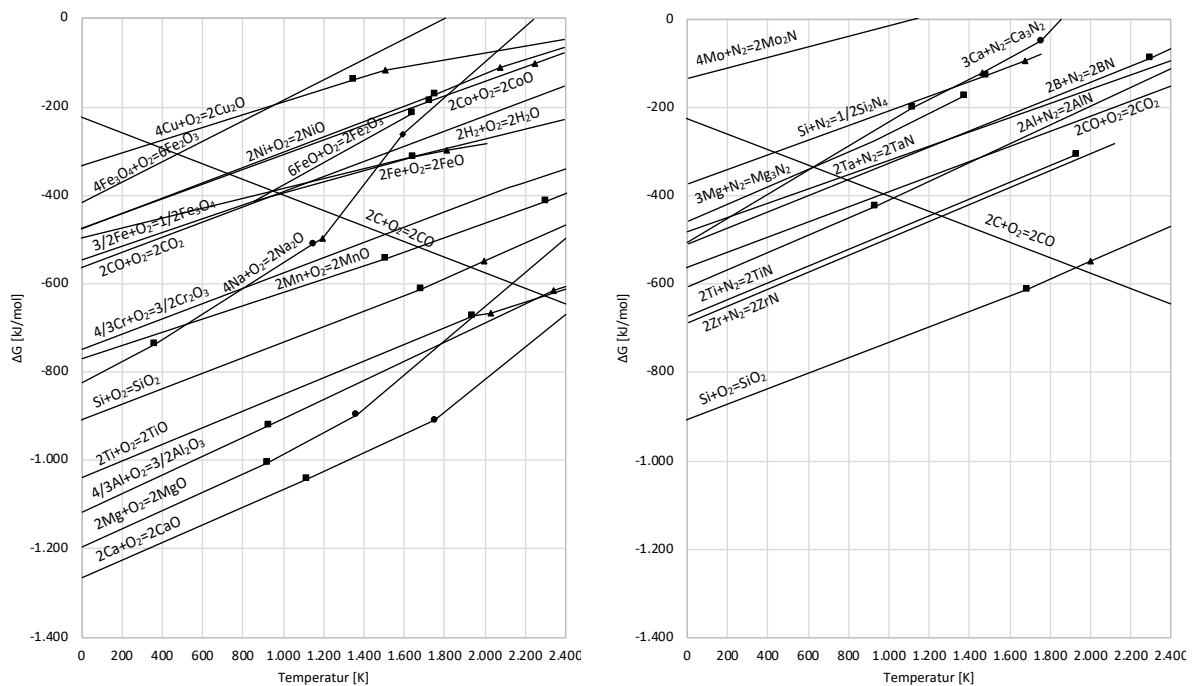


Abbildung 61: Ellingham-Diagramme für relevante Oxide (links) und Nitride (rechts). Schmelzpunkte der Metalle ■, Siedepunkte der Metalle ●, Schmelzpunkte der Oxide bzw. Nitride ▲ und Siedepunkte der Oxide bzw. Nitride ◆ [176–178].

B. Mikrowellen

Berechnung der Wellenlänge der TE₁₀-Mode

Über die Kreiswellenzahl k

$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda_0} \quad \text{Gl. A.7}$$

lässt sich mithilfe des Separationsansatzes für die Darstellung der Wellenzahl in kartesischen Koordinaten

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad \text{Gl. A.8}$$

die Wellenlänge der TE₁₀-Mode berechnen. Für die TE₁₀-Mode gilt:

$$k_x = \frac{m \cdot \pi}{a} = \frac{1 \cdot \pi}{a} \quad \text{Gl. A.9}$$

$$k_y = \frac{n \cdot \pi}{b} = 0 \quad \text{Gl. A.10}$$

Somit ist:

$$k^2 = k_x^2 + k_z^2 \quad \text{Gl. A.11}$$

Daraus folgt:

$$k_z^2 = k^2 - k_x^2 \quad \text{Gl. A.12}$$

$$k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2} \quad \text{Gl. A.13}$$

Für die Wellenlänge λ_g einer geführten Welle mit der Ausbreitungsrichtung z gilt:

$$\lambda_g = \frac{2 \cdot \pi}{k_z} = \frac{2 \cdot \pi}{\sqrt{k^2 - k_x^2}} = \frac{2 \cdot \pi}{k} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{k_x^2}{k^2}}} \quad \text{Gl. A.14}$$

Hieraus folgt mit Gl. A.7 und Gl. A.9:

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}} \quad \text{Gl. A.15}$$

C. Anlagen, Komponenten und Materialien

Messtechnik

	Hersteller/Lieferant	Spezifikationen
Thermoelement	TC Mess- und Regeltechnik GmbH	Art.-Nr.: 406-592 Typ N Mantelrohr Pyrosil D $T_{\max} = 1.250^\circ\text{C}$
	SINTEF (Norwegen)	Typ C 0-2.315°C Al ₂ O ₃ -Schutzrohr
(Teilstrahlungs-) Pyrometer	Dr. Georg Maurer GmbH	Modell: KTRD 1075 Temperaturbereich: 300-2.000°C Spektralbereich: 1,45-1,7 µm
(Quotienten-) Pyrometer	Sensortherm GmbH	Modell: MQ11 Temperaturbereich: 750-1.800°C Spektralbereich: 0,7-1,1 µm
Datenlogger	OMEGA Engineering Inc. (USA)	4-Kanal-Datenlogger Modell: HH147U
Voltmeter	Conrad Electronic SE	Hand-Multimeter Modell: VC130-1

Mikrowellentechnik und -ofen

	Hersteller/Lieferant	Spezifikationen
Gesamtsystem	Fricke & Mallah Microwave Technology GmbH	Modell: FMG 1x6,0kW
Magnetron	TOSHIBA Corp. (Japan)	Modell: E3327 6kW 2450 MHz
Automatik-Tuner	S-TEAM Lab, spol s r.o. (Slowakei)	Modell: HOMER™ STHT 2.45 GHz/20kW
Detektordiode	Fricke & Mallah Microwave Technology GmbH	Modell: DM211P
Prozessregler	Eurotherm Ltd. (heute: Eurotherm by Schneider Electric)	Modell: E2604/E2704 Software: iTools v9.60

Werkstoffe und Materialien

	Hersteller/Lieferant	Spezifikationen
Isolation	Duotherm Stark Isoliersysteme GmbH & Co. KG	Faserplatten Material: HT180 (Mullit)
		Hochtemperaturwolle (HTW) Material: Duofelt 1600/140
Tiegel	Gieß- Technische- Sonderkeramik GmbH & Co. KG	Modell: K40, K50, K60 Material: Quarzglas (Q100)
		Modell: K40 Material: Aluminiumoxid (AL99-G)
		Modell: K40 Material: Zirkonoxid (ZR-G) ZrO ₂ mit ca. 8% Y ₂ O ₃ stabilisiert
	Sindlhauser Materials GmbH	Muster aus Yttriumoxid
	Henze Boron Nitride Products AG	Tiegel lt. Konstruktionszeichnung Material: HeBoSint® (P100)
	Sushou Alloytek Precision Machine Co., Ltd.	Tiegel lt. Konstruktionszeichnung Material: SiC
Schutzgas	Air Liquide Deutschland GmbH	Argon ARCAL 1 (Ar ≥ 99,998%)

Sonstiges

	Hersteller	Spezifikationen
Widerstandsofen	Nabertherm GmbH	Modell: N11/HR

C. Stoffdaten für Multiphysik-Simulationen

Soweit nicht anders angegeben werden die im Text gegebenen Stoffdaten genutzt. Werte über den Temperaturbereich hinaus werden als konstant angenommen.

Wärmeleitfähigkeit

$$\frac{\lambda}{\text{W/m} \cdot \text{K}} = A + B \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + C \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + D \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3$$

	A	B	C	D
HT180/HTW 293-2.023K	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,083 \cdot 10^{-22}$	$-3,537 \cdot 10^{-26}$
BN 293-2.273K	54,898	$1,421 \cdot 10^{-2}$	$-1,492 \cdot 10^{-5}$	$4,782 \cdot 10^{-9}$
Quarzglas 293-2.073K	$3,639 \cdot 10^{-1}$	$4,078 \cdot 10^{-3}$	$-2,603 \cdot 10^{-6}$	$5,498 \cdot 10^{-10}$
Stahl 1.4301 [179] 293-873	35,738	$6,167 \cdot 10^{-8}$	$-1,394 \cdot 10^{-4}$	$7,384 \cdot 10^{-2}$

SiC 293-2.073K	$451.700 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-1,29}$
--------------------------	---

Wärmekapazität

$$\frac{c_p}{\text{J/kg} \cdot \text{K}} = A + B \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + C \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + D \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3$$

	A	B	C	D
BN 293-2.273K	-66,439	1,616	410	2.223
Quarzugut 293-2.073K	$-1,249 \cdot 10^9$	1,235	$2,207 \cdot 10^{-3}$	1.312
Stahl 1.4301 [179] 293-873	-75,697	2,805	$-4,438 \cdot 10^{-3}$	$2,691 \cdot 10^{-6}$
SiC 293-2.073K	120,868	2,393	$-1,761 \cdot 10^{-3}$	$4,501 \cdot 10^{-7}$

Emissionskoeffizienten

	ε
HT180/HTW	0,9
BN	0,9
Quarzugut	0,9
Stahl	0,5
SiC	0,9
Quarz-Kohle-Gemisch	0,9